



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e
2009 Ordenamento

**Márcia Andreína
Espinhal Ferreira
Dias**

**Avaliação do processo de degradação da
biomassa de arbustos na floresta**



Universidade de Aveiro
2009

Departamento de Ambiente e
Ordenamento

**Márcia Andreína
Espinhal Ferreira
Dias**

Avaliação do processo de degradação da biomassa de arbustos na floresta

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Prof^a. Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Prof. Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito do projecto PTDC/AMB/73364/2006 “Caracterização da biomassa de arbustos da floresta (mato) e processamento para a preparação de um combustível sólido”.

o júri

presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora. Ana Paula Duarte Gomes (orientadora)

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Dr. José de Jesus Figueiredo da Silva (co-orientador)

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria do Carmo Felgueiras e Sousa Magalhães

Professor Adjunto da Escola Superior Agrária de Coimbra

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dra. Ana Paula Duarte Gomes e Prof. Dr. José de Jesus Figueiredo da Silva, por toda a disponibilidade demonstrada, esclarecimentos e conhecimentos transmitidos, sem os quais a realização deste projecto não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Luís António da Cruz Tarelho pela ajuda prestada aquando da realização do trabalho de campo. Á mestre Ana Isabel Gusmão Lima pelos resultados disponibilizados sobre indicadores microbiológicos do solo.

Ao Daniel, meu colega de laboratório e amigo, por todos os momentos de alegria proporcionados nos intermináveis tempos de espera.

A todos os meus amigos pelo apoio incondicional, carinho e amizade.

Em especial, aos meus pais e irmãos pelo sacrifício, apoio, entusiasmo e carinho com que sempre me motivaram ao longo de todos estes anos de formação académica.

A todos os que foram anteriormente mencionados, e a todos aqueles que de alguma forma ajudaram à realização deste estudo, o meu muito obrigado.

palavras-chave

Biomassa florestal, pilha, degradação, *Ulex*, *Rubus*, resíduo, condicionador de solos

resumo

A floresta apesar de ser encarada hoje em dia como um recurso com poucas potencialidades, pode contribuir em muito para o desenvolvimento de novas fontes de energia, assim como novas fontes de nutrientes para aplicação no solo.

Espécies como o tojo (*Ulex europaeus*) e as silvas (*Rubus spp.*), apresentam uma densidade de biomassa considerável na região centro-litoral de Portugal Continental, podendo o seu uso ser considerado para a produção de um condicionador de solos natural.

No presente trabalho investigou-se qual a influência do pré-tratamento efectuado ao material, no processo de degradação com vista à obtenção de um condicionador de solos. Averiguou-se também a influência da lixiviação da biomassa das pilhas, na qualidade do resíduo obtido e no ciclo dos nutrientes. Para o efeito, foi recolhida a biomassa e foram constituídas quatro pilhas, com material tal como foi recolhido e com material semi-destroçado após recolha. Efectuou-se uma recolha periódica de amostras da biomassa das pilhas a fim de avaliar a evolução do processo de degradação, sendo também recolhidas, no fim de cada período de precipitação mais intensa, amostras do lixiviado resultante do processo de lixiviação com o objectivo de avaliar os efeitos da água da chuva no fenómeno de degradação e no ciclo dos nutrientes.

Pelas análises efectuadas às amostras de biomassa, verificou-se que o processo é em muito influenciado pelo pré-tratamento efectuado ao material que é sujeito a degradação, uma vez que nas pilhas compostas por material destroçado (comparativamente com as pilhas compostas por material inteiro), existe uma maior compactação do material, o que promove a criação de condições de humidade e temperatura favoráveis ao crescimento e desenvolvimento dos microrganismos necessários à degradação. Das análises efectuadas ao lixiviado, verificou-se a existência de remoção dos diversos elementos constituintes da biomassa das pilhas, pela água da chuva, podendo esta remoção ser influenciada ou não pela quantidade de precipitação. Trata-se portanto de um processo com algumas limitações, mas eficiente no que diz respeito à produção de um condicionador passível de ser aplicado nos solos.

keywords

Forest biomass, cell, degradation, Ulex, Rubus, waste, soil conditioner

abstract

Despite the forest being regarded today as a resource with few possibilities, could greatly contribute to the development of new energy sources and new sources of nutrients applied to the soil.

Species like gorse (*Ulex europaeus*) and bramble (*Rubus* spp.) have a large density of biomass in the central coast of Portugal, so its use may be considered for the production of a natural soil conditioner.

The scope of this study investigated the influence of pre-treatment made on the material in the process of degradation to obtain a soil conditioner. It was also investigated the leaching of biomass cells in the quality of the residue and the nutrient cycle. For this purpose it was collected the biomass and formed four cells, with material as it was collected and the semi-broken material after collection. Were collected regular samples of the biomass cells to evaluate the progress of degradation, also collecting samples of the leachate resulting from the leaching process, at the end of each period intense precipitation, to evaluate the effects of storm water into the phenomenon of degradation and nutrient cycling. The analysis of the biomass samples shows that the process is greatly influenced by pre-treatment provided to material that is subject to degradation. Since cells composed of broken material (compared with cells composed of entire material) there is a greater compression of the material, which promotes the creation of humidity conditions and temperature favourable to the growth and development of micro-organisms necessary for degradation. Of the tests on the leachate, it was verified a removal of the several components of the biomass cells by rain, and this removal could be influenced by the amount of precipitation. It is a process with some limitations, but efficient on the production of a residue that can be applied to the soil.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas	ix
Nomenclatura	x
1 Introdução	12
1.1 Motivação e relevância do tema	12
1.2 Objectivos e estrutura da dissertação	14
2 A biomassa do sub-coberto florestal	15
2.1 Caracterização do território florestal e do mato em Portugal	15
2.1.1 Classificação da biomassa	15
2.1.2 A biomassa do sub – coberto florestal	16
2.1.3 A história do uso da biomassa arbustiva	18
2.1.4 Avaliação dos recursos de biomassa do sub-coberto florestal	19
2.2 Propriedades da biomassa arbustiva	22
2.3 Oportunidades para valorização da biomassa do sub-coberto	27
2.3.1 Valorização como combustível sólido	27
2.3.2 Valorização como condicionador de solos	28
2.3.3 Valorização na produção de alimentos	29
2.3.4 Gestão sustentável da biomassa do sub-coberto florestal	29
3 Controlo da biomassa do sub-coberto e efeitos no solo	32
3.1 Lixiviação	32
3.1.1 Reciclagem de nutrientes	33
3.2 O processo de degradação de resíduos	34
3.2.1 A biodegradabilidade	35
3.2.2 Os fungos e as bactérias	35
3.2.3 Importância do processo de degradação	42
3.2.4 Parâmetros relevantes do processo de degradação	43
3.2.5 Acondicionamento das pilhas de biomassa do sub-coberto florestal	51
3.2.6 Impacte ambiental do processo de degradação e da produção de um condicionador de solos	52
3.2.6.1 Introdução	52
3.2.6.2 Impacte do processo de degradação aeróbio	52

3.2.6.3	Normativos legais aplicáveis à aplicação do resíduo no solo.....	53
3.2.6.4	Limitações à utilização/aplicação do resíduo produzido	53
4	Material e Métodos	55
5	Metodologia de trabalho	57
5.1	Trabalho de campo	57
5.1.1	Caracterização do local em estudo	57
5.1.2	Acondicionamento das pilhas de biomassa do sub-coberto florestal.....	58
5.1.3	Estabelecimento de um código para identificação das amostras recolhidas.	58
5.1.4	Metodologias de amostragem	59
5.1.5	Monitorização das variáveis ambientais	63
5.1.6	Monitorização das variáveis nas pilhas	64
5.2	Laboratório.....	66
5.2.1	Amostras de biomassa.....	66
5.2.2	Lixiviado	76
6	Resultados	78
6.1	Trabalho de campo	78
6.1.1	Precipitação	78
6.1.2	Monitorização dos parâmetros físicos nas pilhas	80
6.1.2.1	Temperatura.....	80
6.1.2.2	CO ₂	82
6.1.2.3	Dimensões das pilhas	84
6.2	Laboratório.....	84
6.2.1	Amostras de biomassa.....	85
6.2.1.1	Variação do teor de humidade das amostras das pilhas destroçadas ..	85
6.2.1.2	Variação da matéria orgânica presente nas amostras das pilhas destroçadas	86
6.2.1.3	Nutrientes.....	88
6.2.1.4	Fibras	95
6.2.1.5	Teste de respirometria – Índice de Respiração Dinâmica (DRI)	96
6.2.1.6	Razão C/N.....	98
6.2.1.7	Teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso	99
6.2.2	Amostras de lixiviados	101
6.2.2.1	Condutividade e pH.....	101
6.2.2.2	CQO.....	103
6.2.2.3	Nutrientes.....	104
6.2.3	Amostras de solos.....	116
7	Considerações finais	117

7.1	Conclusões relevantes	117
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	119
	Referências bibliográficas	120
	Anexo A – Procedimentos das análises	123
	Anexo B – Resultados	134

Índice de Figuras

Figura 1 – Distribuição das espécies <i>Ulex europaeus</i> L.(tojo) (à esquerda), <i>Erica arborea</i> L.(urze) (ao centro) e <i>Cistus salvifolius</i> (esteva) (à direita) em Portugal Continental.	17
Figura 2 – Evolução da área florestal, de matos e de agricultura no Continente durante o século XX. (Fonte: ENF,2006).....	20
Figura 3 – Composição química da madeira.	23
Figura 4 – Ciclo global do carbono. (Fonte: Tuomela et al, 1999).....	37
Figura 5 – Esquema representativo das várias categorias de procariontes existentes (Fonte: Silva et al, 2001).	39
Figura 6 – Vias de intervenção das bactérias no ciclo do azoto. (Fonte: Adaptado de Silva et al, 2001)	40
Figura 7 – Variação da temperatura e do pH do substrato ao longo do tempo, tendo em conta os microrganismos predominantes em cada fase. (Fonte: Mustin, 1987).....	42
Figura 8 – Representação em corte de uma pilha de compostagem na fase de arrefecimento. (Fonte: Santos, 2001)	52
Figura 9 – Disposição das pilhas no solo do local de estudo.....	58
Figura 10 – Metodologia de amostragem nas pilhas destroçadas.	61
Figura 11 – Esquema de monitorização da temperatura na pilha de biomassa.	65
Figura 12 – Esquema de monitorização da altura da pilha.	65
Figura 13 – Esquema representativo do procedimento seguido para a determinação dos extractáveis e das fibras (celulose, hemicelulose e lenhina).....	70
Figura 14 – Diagrama geral do procedimento para obter o índice de respiração de uma amostra de composto ou condicionador de solo. (Fonte: Adaptado de Ferrer et al, 2005).....	73
Figura 15 – Representação esquemática da instalação laboratorial.	74
Figura 16 – Vista frontal dos quatro reactores respirométricos da instalação (à esquerda) e unidade de controlo térmico da instalação (à direita).....	74
Figura 17 – Unidade de medida da instalação.....	75
Figura 18 – Dados de precipitação diária registada na estação de Vilamar e na estação de Vagos.....	79
Figura 19 – Dados de precipitação acumulada em Vilamar e em Vagos.	79
Figura 20 – Evolução da temperatura das pilhas referentes ao tojo, ao longo do tempo. 80	
Figura 21 – Evolução da temperatura das pilhas referentes ao silvado, ao longo do tempo.	81

Figura 22 – Variação do teor de CO ₂ nas pilhas e no ambiente.	82
Figura 23 – Variação da altura das pilhas.	84
Figura 24 – Evolução do teor de água presente nas amostras das pilhas destroçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv) e respectiva precipitação diária em Vilamar (Pn, em mm).	86
Figura 25 – Percentagem de MO convertida nas pilhas destroçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv).	88
Figura 26 – Representação gráfica dos valores obtidos na determinação do teor de fósforo na biomassa das pilhas destroçadas.	90
Figura 27 - Representação gráfica dos valores obtidos na determinação do teor de azoto na biomassa das pilhas destroçadas.	93
Figura 28 – Massa de CO ₂ gerado e temperatura, para a amostragem realizada no tempo t = 159 dias.	97
Figura 29 – Ensaio de vaso. Resultados para as pilhas destroçadas de tojo (à esquerda) e silvado (à direita).	100
Figura 30 – Representação gráfica da precipitação e do pH e condutividade nas amostras de lixiviados recolhidas.	102
Figura 31 – Representação gráfica dos teores de CQO para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.	104
Figura 32 - Representação gráfica dos teores de P para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.	106
Figura 33 – Representação gráfica da massa de fósforo removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.	107
Figura 34 - Representação gráfica dos teores de N para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.	109
Figura 35 - Representação gráfica da massa de azoto removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.	111
Figura 36 - Representação gráfica dos teores de Cl ⁻ para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.	113
Figura 37 - Representação gráfica da massa de Cl ⁻ removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.	114

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Áreas por uso do solo em Portugal continental (em mil ha). (Fonte: ANF, 2009)	21
Tabela 2 - Áreas por tipo de floresta em Portugal continental (em mil ha). (Fonte: ANF, 2009).	21
Tabela 3 - Áreas florestais em Portugal continental, por tipo de espécie (em mil ha).	21
Tabela 4 – Composição química média da madeira e casca. (Fonte: Guidi et al, 2009) ..	26
Tabela 5 – Organismos responsáveis pela degradação da lenhina. (Fonte: Tuomela et al, 1999).	38
Tabela 6 – Os microrganismos na compostagem: características. (Fonte: Adaptado de Mustin, 1987)	41
Tabela 7 – Parâmetros e técnicas de análise dos dois tipos de materiais.	55
Tabela 8 – Localização dos pontos de amostragem escolhidos.	57
Tabela 9 – Codificação das amostras e respectiva nomenclatura.	59
Tabela 10 – Amostragem de biomassa das pilhas.	61
Tabela 11 – Períodos de amostragem de lixiviado nas pilhas.	62
Tabela 12 – Volumes de amostras de lixiviado recolhidos.....	63
Tabela 13 – Densidades do material que compunha as pilhas.....	66
Tabela 14 – Variação do teor de água presente nas amostras das pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv (silvado).	85
Tabela 15 – Variação do teor de matéria orgânica ao longo do processo de degradação nas pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv(silvado).....	87
Tabela 16 - Percentagens de conversão da matéria orgânica nas pilhas destroçadas de tojo (BDii) e de silvado (BDiv).....	87
Tabela 17 – Resultados para os padrões utilizados e respectiva recta de calibração.....	89
Tabela 18 – Resultados obtidos para o teor de fósforo nas amostras de biomassa das pilhas destroçadas (BDii e BDiv) e das diferentes espécies de plantas que constituem as pilhas.....	89
Tabela 19 – Resultados para os padrões usados e respectiva recta de calibração.....	92
Tabela 20 - Resultados obtidos para o teor de azoto nas amostras de biomassa das pilhas destroçadas (BDii e BDiv) e das diferentes espécies de plantas que constituem as pilhas.....	92
Tabela 21 – Valores dos elementos solúveis na biomassa para as pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv (silvado).	94

Tabela 22 – Composição química (bs) das amostras de biomassa das pilhas destrocadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv), ao longo do tempo.	95
Tabela 23 – Factores de correcção para passar a percentagem em fibras de bs para bcc.	96
Tabela 24 – Composição química (bcc) das amostras de biomassa das pilhas destrocadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv), ao longo do tempo.	96
Tabela 25 – Valores médios da produção de CO ₂ para diferentes níveis de estabilização do material. (Fonte: Brinton et al. 1995)	97
Tabela 26 – Valores de CO ₂ produzido pelas amostras das pilhas destrocadas analisadas (BDii e BDiv).	98
Tabela 27 – Comparação entre o valor de O ₂ consumido para um resíduo estável e os valores obtidos com os testes de respirometria para as pilhas destrocadas (BDii e BDiv).	98
Tabela 28 – Evolução da razão C/N ao longo do processo de degradação, e para as pilhas destrocadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv).	99
Tabela 29 – Valores do Índice de Tolerância obtido no teste de vaso efectuado com o substrato obtido no fim do processo de degradação, para as pilhas destrocadas (BDii e BDiv).	100
Tabela 30 – Valores de condutividade e pH das amostras de lixiviados das pilhas e água da chuva.	102
Tabela 31 – Resultados da determinação da carência química de oxigénio (CQO) nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.	103
Tabela 32 - Resultados para os padrões de fósforo utilizados e respectivas rectas de calibração.	105
Tabela 33 - Resultados da determinação do teor do fósforo nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.	105
Tabela 34 – Massa de fósforo que foi removido pela água da chuva por m ² de pilha.	107
Tabela 35 - Resultados para os padrões de azoto utilizados e respectivas rectas de calibração.	108
Tabela 36 - Resultados da determinação do teor do azoto nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.	109
Tabela 37 – Massa de azoto que foi removido pela água da chuva por m ² da pilha.	110
Tabela 38 – Resultados do eléctrodo para os padrões de cloro utilizados e respectiva recta de calibração.	112
Tabela 39 - Resultados da determinação do teor de cloro nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.	112
Tabela 40 - Massa de Cl ⁻ que foi removido pela água da chuva por m ² da pilha.	114

Tabela 41 – Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha i, tojo destroçado.....	115
Tabela 42 – Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha ii, tojo inteiro.....	115
Tabela 43 - Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha iii, silvado destroçado.....	115
Tabela 44 – Resultados da precipitação diária e acumulada em Vilamar.	134
Tabela 45 – Resultados da precipitação diária e acumulada na estação de Vagos.....	135

Lista de Abreviaturas

ANF	Autoridade Florestal Nacional
sa	base seco ao ar
btq	base tal e qual
bs	base seca
bcc	base cinza constante
C	Celulose
CEN	European Committee for Standardization
CQO	Carência Química de Oxigénio
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> , Reactor contínuo perfeitamente agitado
DRI	Índice de Respiração Dinâmico
ENF	Estratégia Nacional para as Florestas
E	Extractáveis
H	Hemicelulose
INAG	Instituto da Água
INF	Inventário Nacional Florestal
IR	Índice de Respiração
L	Lenhina
MO	Matéria Orgânica
MS	Matéria Seca
PAC	Política Agrícola Comum
PGF	Planos de Gestão Florestal
PROF	Planos Regionais de Ordenamento Florestal
PUB	Planos de Utilização de Baldios
UE	União Europeia

Nomenclatura

A_d	Teor de cinzas	[%]
C	Percentagem de celulose presente na amostra	[%]
C_{Cl^-}	Concentração do ião cloreto no lixiviado	[mg. dm ⁻³]
$Cl^-_{removido}$	Massa do ião cloreto que é removida pela precipitação por metro quadrado da pilha	[g. m ⁻²]
C_N	Concentração do azoto no lixiviado	[mg. dm ⁻³]
Correcção	Factor de correcção da amostra extraída p amostra seca	
C_P	Concentração do fósforo no lixiviado	[mg. dm ⁻³]
E	Percentagem de extractáveis presente na amostra	[%]
F	Factor de correcção para as fibras	
H	Percentagem de hemicelulose presente na amostra	[%]
L	Percentagem de lenhina total presente na amostra	[%]
$L_{insolúvel}$	Percentagem de lenhina insolúvel	[%]
$L_{solúvel}$	Percentagem de lenhina solúvel	[%]
$MO_{convertida}$	Fracção de MO convertida	[%]
$N_{removido}$	Massa de azoto que é removida pela precipitação por metro quadrado da pilha	[g. m ⁻²]
P	Precipitação	[mm]
$P_{removido}$	Massa de fósforo que é removida pela precipitação por metro quadrado da pilha	[mg. m ⁻²]
P_n	Precipitação acumulada	[m]
$w_{W,sa}$	Fracção de humidade após secagem ao ar	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra btq]
$W_{W,sa}$	Razão de humidade após secagem ao ar	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra bs]
$w_{W,R}$	Fracção de humidade residual	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra sa]
$W_{W,R}$	Razão de humidade residual	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra sa]

w_W	Fracção total de humidade	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra em btq]
W_W	Razão total de humidade	[g H ₂ O. g ⁻¹ amostra em bs]
$w_{Z,R}$	Fracção mássica de cinza na amostra seca	[g cinza. g ⁻¹ amostra bs]
$w_{MO,R}$	Fracção mássica de MO na amostra seca	[g MO. g ⁻¹ amostra bs]

1 Introdução

1.1 Motivação e relevância do tema

O aproveitamento dos diversos resíduos produzidos pela actividade humana, designadamente dejectos animais e detritos vegetais, vem sendo hábito ao longo dos séculos. O processo consistia em acumular estes mesmos resíduos em pilhas ou a sua deposição em fossas, onde sofriam um processo de compostagem, ainda que de uma forma primitiva (Santos, 2001).

Nos anos 40 do século passado, e após a descoberta do princípio da nutrição mineral das plantas, por Liebig, começou-se a generalizar o uso dos adubos minerais na agricultura. A facilidade de manuseamento, transporte e armazenagem, bem como a rapidez e rendimentos obtidos em termos de produção vegetal, associados à pressão sobre a produção de alimentos decorrente da expansão demográfica então verificada, terão sido, razões de peso que determinaram a substituição dos fertilizantes orgânicos até aí usados, por aqueles novos produtos da tecnologia humana (Santos, 2001).

As transformações da sociedade portuguesa das últimas décadas, nomeadamente a diminuição da população rural, o abandono de práticas agrícolas e dos campos, levaram à desvalorização económica dos resíduos da floresta, encarados agora como sem valor e abandonados na floresta. A lenha que outrora se recolhia nos baldios para o aquecimento e confecção das refeições foi substituída pela electricidade e pelo gás, a cama dos animais feita com matos foi abandonada, os fertilizantes orgânicos substituíram os matos e o estrume, e os homens e mulheres que roçavam o mato vieram para a cidade.

Na actualidade, e embora a desmatção possa levar de certa forma à degradação do solo, o que impede que as florestas desenvolvam o seu potencial máximo, a acumulação de mato na floresta aumenta drasticamente o risco de propagação de incêndios florestais. É por isso importante estudar formas de controlar a acumulação de mato, havendo no entanto a preocupação de prevenir a degradação do solo, pelo que o corte do mato e a formação de pilhas de biomassa pode dar um contributo importante neste sentido.

Os matos podem ser designados como sendo um ecossistema pobre, que apesar de possuir a capacidade de recuperar naturalmente quando cessa a intervenção humana, conserva-se com as mesmas comunidades devido a circunstâncias do meio, onde apenas subsistem as espécies adaptadas, o que poderá favorecer uma quebra da

paisagem uniforme, e uma melhoria de determinadas condições (físicas e estruturais) promovendo assim uma maior diversidade biológica (Leitão, 2009).

Hoje em dia, os matos, na sua maioria, não são abrangidos pelas prioridades da Política Agrícola Comum (PAC¹), nem lhes são associadas noções de rentabilidade, pelo que não existe incentivo para os gerir. No entanto, continuam a ser um ecossistema interessante, já que são muitas vezes atractivos para os animais selvagens por conterem uma grande variedade de formas de crescimento vegetal.

O aproveitamento de resíduos florestais, na generalidade dos casos, é realizado manualmente, fazendo recurso, após as operações de podas, desrama, limpezas, ou abate de árvores, à recolha e transporte das ramagens, bicadas, pinhas etc., para o local de transformação. A limpeza tradicional de matos para obtenção de biomassa para a cama do gado e para fins energéticos, caiu em desuso.

As florestas da União Europeia (UE) cobrem aproximadamente 113 milhões de hectares (36% do território da União), considerando-se que 87 milhões de hectares são cobertos por florestas produtivas; 65% das florestas da UE são propriedade privada. Com a adesão da Áustria, da Finlândia e da Suécia, a UE passou a ser o segundo maior produtor mundial de papel e madeira serrada, e o terceiro maior exportador de produtos florestais. As florestas têm também grande importância na região mediterrânica devido às suas funções de protecção e à sua importância para a biodiversidade (CE, 2004).

Portugal é um país com poucos recursos considerados valiosos, como o petróleo, no entanto dispõe de matérias-primas com muitas potencialidades, como é o caso da biomassa florestal. Sendo um recurso que se encontra em abundância, já que uma elevada fracção do território português é dedicado à floresta, torna-se pertinente estudar as suas potencialidades. Se aliarmos a este facto a problemática dos incêndios florestais frequentes durante a época alta de cada ano, causados na sua maioria devido ao não aproveitamento desta mesma biomassa florestal (mato), têm-se óptimas razões para explorar este bem, tão pouco valorizado nos dias que correm.

¹ PAC - Conjunto de legislação e práticas adoptadas pela UE para assegurar uma política comum, unificada, na agricultura. Visa garantir a manutenção, a longo prazo, da agricultura no centro de um espaço rural vivo. A UE é obrigada por lei a dispor de uma política agrícola. Os seus objectivos encontram-se enunciados no artigo 33º do Tratado que institui a Comunidade Europeia (Confraga, 2002).

1.2 Objectivos e estrutura da dissertação

O presente trabalho tem como objectivo avaliar o processo de degradação da biomassa de arbustos recolhidos numa dada área florestal, quando este decorre em pilhas constituídas na própria floresta, assim como, avaliar as características do material após estabilização durante cerca de oito meses, com o intuito de produzir um condicionador de solos ou material combustível.

Com vista a alcançar os objectivos propostos, foram efectuados dois tipos de corte das plantas que compunham dois tipos de sub-coberto em floresta de pinheiro, resultando na constituição de quatro pilhas de biomassa, em que foram colhidas amostras a fim de estudar a evolução das características da biomassa.

Procedeu-se no capítulo 2 à revisão bibliográfica existente no que diz respeito à biomassa do sub-coberto florestal, referindo a sua disponibilidade em Portugal e as suas propriedades, bem como as oportunidades de valorização deste recurso. No terceiro capítulo procedeu-se à revisão bibliográfica existente sobre os processos de controlo da biomassa do sub-coberto e os seus efeitos no solo, nomeadamente o processo de lixiviação e de degradação, referindo ainda o impacte ambiental associado à ocorrência deste último. No capítulo 4, são referidos quais os materiais e métodos utilizados para a realização das análises necessárias. No quinto capítulo são apresentadas todas as metodologias adoptadas quer para o trabalho no campo, quer em laboratório. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 6. Por fim, no capítulo 7, são referidas as principais conclusões decorrentes da realização deste estudo e sugeridas algumas propostas a realizar em trabalhos futuros.

2 A biomassa do sub-coberto florestal

De acordo com o disposto na alínea b) do artigo 2º. da Directiva 2001/77/CE, de 27 de Setembro de 2001, “*biomassa é a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável de resíduos industriais e urbanos*”.

É de notar que existem vários tipos de biomassa, no entanto, na presente tese foi apenas estudado a biomassa das plantas arbustivas que crescem espontaneamente nas áreas florestais de pinheiro bravo e eucalipto.

2.1 Caracterização do território florestal e do mato em Portugal

2.1.1 Classificação da biomassa

Apesar de em Portugal a floresta ocupar actualmente 3,4 milhões hectares de terreno representando 37,4% da área total do país (INF 2005/2006), podem-se distinguir várias fontes de biomassa, pelo que esta é usualmente classificada quanto à sua origem:

- Biomassa Natural: é tida por alguns como sendo a biomassa florestal no seu todo, ou seja, corresponde à biomassa dos povoamentos de árvores, áreas queimadas, áreas cortadas e inclui também todas as espécies de mato. São incluídos também, os materiais ligno-celulósicos obtidos da limpeza das florestas, incluindo ramos e bicadas, não esquecendo a madeira sem valor comercial proveniente de áreas percorridas por incêndios, e ainda os desperdícios das unidades de transformação da madeira.
- Biomassa Residual: é a biomassa presente nos resíduos e desperdícios agro-industriais, assim como nos materiais provenientes do sector das obras públicas e do imobiliário, nomeadamente materiais sobranes das construções e demolições.
- Biomassa Agrícola: é o cultivo de espécies de plantas com o objectivo de produzir biomassa (por ex: cardo, cana comum, salgueiro e outras espécies lenhosas).

Consoante a origem de biomassa, esta deverá ter destinos diferentes, por exemplo, dentro da biomassa residual, os materiais provenientes das construções e demolições que agregam desde madeiras com tratamentos especiais para a sua preservação, a madeiras com pinturas e outros tipos de revestimentos, terão um possível escoamento a

queima e consequente aproveitamento energético. Já a biomassa natural, nomeadamente o mato, pode ter como possível escoamento a degradação, havendo produção de um condicionador de solos².

2.1.2 A biomassa do sub – coberto florestal

No conjunto denominado por Floresta, estão incluídas as áreas arborizadas, no conjunto denominado por Mato está incluída a biomassa que é geralmente retirada aquando da limpeza de um terreno: herbáceas, arbustos de pequeno porte, manta morta e resíduos lenhosos - o sub-coberto. Os arbustos que crescem na floresta, designados comumente por mato, são por isso um recurso que pode ser valorizado sob muitas formas.

A biomassa arbustiva pode ocupar os chamados terrenos incultos, estando associada ao abandono e à degradação do meio, podendo também ser encontrada em pinhais ou eucaliptais não limpos no prazo de 2 ou 3 anos. A definição “arbustiva” baseia-se no facto de ser uma planta perene, que apresenta caules lenhosos e que normalmente se ramificam a partir da base com uma altura inferior a cinco metros (Oliveira, 2008).

Os arbustos como a *Ulex europaeus* L. (tojo), várias espécies de *Erica arborea* L. (urze) e espécies de *Cistus salvifolius* (estevas), ocupam vastas áreas da Península Ibérica, com um clima característico da costa atlântica. A distribuição geral da *Ulex europaeus* (L.) ocorre na Europa ocidental, enquanto que no caso da *Erica arborea* (L.) esta surge na Região Mediterrânica, Macaronésia e norte e este de África. No que diz respeito à *Cistus salvifolius* esta surge na Região Mediterrânica e Macaronésia. No sul da Península Ibérica e em todo o litoral Mediterrânico (fonte: www.jb.utad.pt).

Em Portugal, como se pode observar na Figura 1 o tojo (*Ulex europaeus*) ocorre só no norte e centro de Portugal, já a urze (*Erica arborea*) encontra-se por quase todo o território nacional, enquanto que a esteva (*Cistus salvifolius*) está presente em todo o território nacional, sem excepção.

² O condicionador de solo é um produto que melhora as características físicas, químicas e biológicas dos solos. Ele não é um meio de crescimento, como os substratos para plantas, mas sim, um reforço às propriedades do solo.

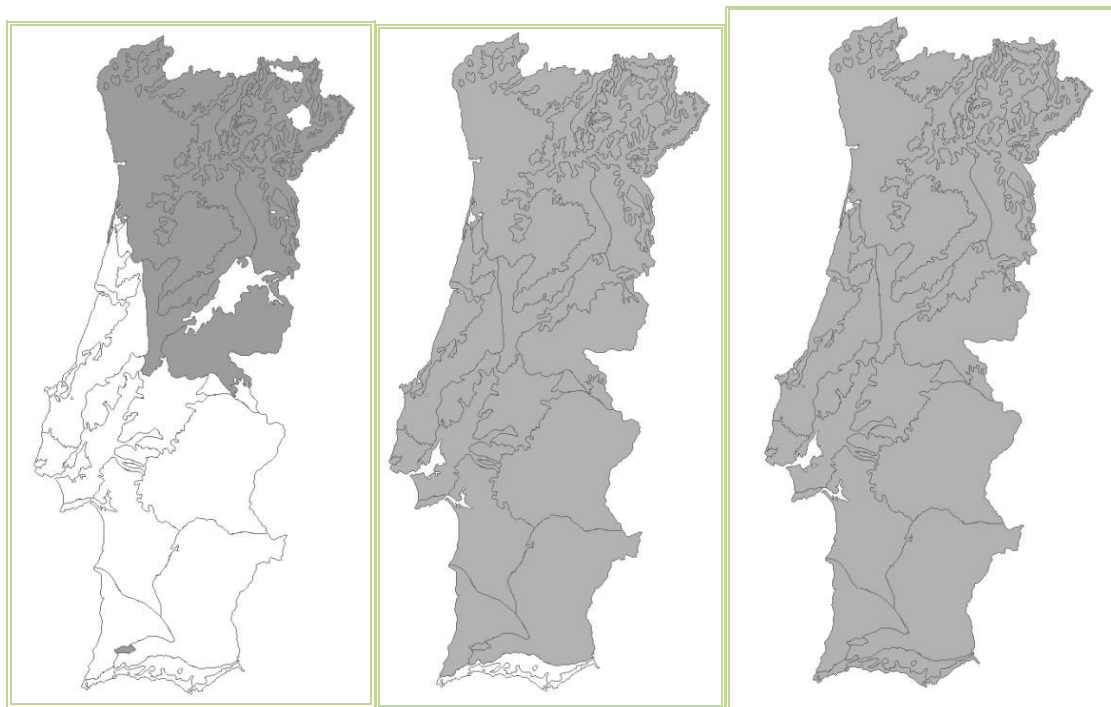


Figura 1 – Distribuição das espécies *Ulex europaeus* L.(tojo) (à esquerda), *Erica arborea* L.(urze) (ao centro) e *Cistus salvifolius* (esteva) (à direita) em Portugal Continental.

(Fonte: www.ib.utad.pt)

Para além dos arbustos podem ser ainda encontradas várias outras espécies de mato, como é o caso da silva (*Rubus spp.*). Estas podem ser encontradas em bermas de caminhos, em clareiras de bosques e ainda em terrenos incultos.

No que diz respeito às plantas não lenhosas, dependendo do local de amostragem, podem ser encontrados entre outras espécies, os fetos (*Pteridium aquilinum*), característicos de terrenos incultos, matagais e matos.

Espécies de algumas árvores como as acácias (por exemplo, *Acacia longifolia* e *Acacia dealbata*) são consideradas espécies invasoras, já que se tratam de espécies que não são características da floresta local, e que devido à sua fácil reprodução podem condicionar o desenvolvimento das espécies nativas. É de notar, que a desmatção da vegetação natural, por exemplo pelo fogo, tende a favorecer a proliferação destas espécies invasoras.

A ocorrência das espécies de mato anteriormente caracterizadas, deve-se essencialmente a três factores:

1. A ocorrência de um grande número de fogos florestais, reduz o espaço de ocupação de árvores, o que provoca o alastrar de espécies com baixa selectividade, como é o caso dos arbustos. Assim sendo, uma possível

aglomeração descontrolada de arbustos, resulta do início e alastramento dos fogos florestais (muito frequentes em Portugal, especialmente no verão).

2. A redução da actividade dos sectores da agricultura e pecuária, devido à migração interna da população para as cidades, levando ao abandono de grandes extensões de terra inicialmente usadas para a agricultura.
3. A exploração desmedida de madeiras, levando à desflorestação de amplas zonas florestais, facilitando o desenvolvimento das diversas espécies de mato da fronteira para o interior da zona florestal.

Destes todos estes factores resulta uma diminuição da produtividade do solo e ao mesmo tempo, um aumento da geração de resíduos florestais.

2.1.3 A história do uso da biomassa arbustiva

Até por volta dos anos 70 a obtenção desta matéria-prima como resultado da limpeza dos seus terrenos (pinhais), era uma prática comum, já que representava um recurso com bastantes potencialidades, sendo uma delas a obtenção de um fertilizante natural (vulgarmente designado por estrume).

Esta tarefa era feita anualmente, e preferencialmente no fim do Outono – início do Inverno, já que era uma altura onde não havia a azáfama das culturas (quer plantação, quer colheita), e para além dos terrenos ficarem limpos, era uma boa altura para serem feitas as chamadas caldeações (ou pilhas) deste material, que mais tarde (cerca de 3 meses), e depois de ser sujeito a um processo de degradação, quer por parte de bactérias, quer por parte de fungos, iriam servir como fonte de nutrientes para as culturas que se iriam iniciar (batata, milho, trigo, etc).

A frequência de limpeza dos terrenos dependia da necessidade que houvesse deste recurso, pelo que geralmente, famílias ricas, com vários pinhais, apenas efectuavam uma limpeza de 3 em 3 anos, ficando o mato, na maior parte das vezes, para os trabalhadores que intervinham no processo de limpeza. Nestes casos, o mato era designado como “velho”, sendo os diâmetros das plantas maiores. Para que o resultado da degradação fosse o esperado, as caldeações eram feitas mais cedo, pelo que o tempo de degradação passava de 3 para, no mínimo, 5 meses. No entanto era um período de tempo que ia depender das condições meteorológicas que se fizessem sentir.

O mato é constituído essencialmente por tojo (*Ulex europaeus* L.), carqueja (*Pterospartum tridentatum*), fetos (*Pteridium*), Herbáceas (gramíneas), urze (*Erica* e *Caluna*), carvalho rasteiro (*Quercus*), trote (designação popular atribuída ao conjunto de folhas, musgo e camada superficial da manta morta, passíveis de serem recolhidos com

ancinho). A chamada caruma, que era constituída essencialmente pelas agulhas do pinheiro, era usada para atear a chama da lareira do chamado borralho, característico das habitações da altura. Só quando existia em grande quantidade (o que era raro) é que era usada com o restante mato para fazer as caldeações.

Era também feita uma distinção entre o mato. A designação de “mato verde” era atribuída ao mato que se obtinha imediatamente a seguir ao processo de corte, e só servia para fazer as caldeações. A designação de “mato seco” era atribuída ao mato que se obtinha após um processo de secagem, ou seja, depois de roçado ficava a secar no pinhal cerca de uma semana (sendo revolvido cerca de 3 vezes), e era usado para a cama dos animais já que os espetos característicos do tojo, ao estarem secos não magoavam os animais. Este “mato seco” iria depois, e em conjunto com os dejectos dos animais, e com os resíduos dos alimentos que lhes eram dados, dar origem a um estrume.

As caldeações eram feitas por camadas, ou seja, eram levadas para as terras de cultivo determinadas quantidades de “mato verde” e do estrume produzido pelos animais (estas quantidades iriam depender da área a cultivar). Colocava-se então numa pequena área do terreno, uma camada de mato e uma camada de estrume, repetindo-se este procedimento até que as quantidades de ambos os materiais estarem totalmente empilhadas. No final do processo de degradação, o composto (ou estrume) resultante, era espalhado pelo terreno de cultivo com o auxílio dos carros de bois e de instrumentos agrícolas, como a forquilha e o engaço.

2.1.4 Avaliação dos recursos de biomassa do sub-coberto florestal

A evolução no sector florestal mede-se em décadas. Devido aos longos períodos de crescimento da floresta, o que existe hoje resultou de intervenções realizadas há muito tempo e o que se faz agora terá consequências para a vitalidade do sector daqui a um século (ENF, 2006).

Segundo a Estratégia Nacional para as Florestas (2006), durante o século XX, o sector florestal português teve um desempenho surpreendente. No Continente a área de espaços florestais arborizados aumentou muito significativamente sobretudo devido ao sobreiro e pinheiro bravo até à década de 70 e ao eucalipto desde a década de 50 (Figura 2), atingindo em 1995 um valor máximo de 3.3 milhões de hectares.

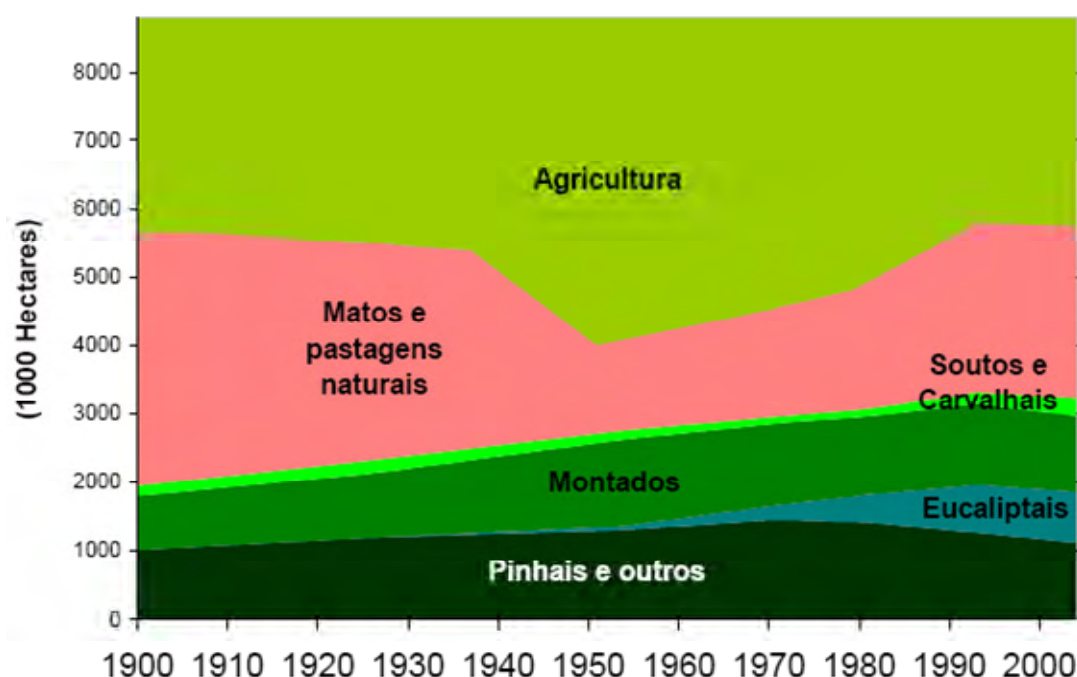


Figura 2 – Evolução da área florestal, de matos e de agricultura no Continente durante o século XX. (Fonte: ENF,2006)

Os espaços florestais, incluindo também as áreas de matos e pastagens, podem ter uma valorização global, ou seja, considera-se não só os valores de uso directo (comercial) dos produtos tradicionais da floresta como a madeira, a cortiça e a resina, como também outros menos vezes contabilizados, tais como, valores directos associados a produtos não lenhosos (mel, frutos, cogumelos, plantas aromáticas) mas também ao pastoreio, à caça, à pesca, e ao recreio, e a valores de uso indirecto, como os referentes à protecção do solo e dos recursos hídricos, ao sequestro de carbono, e à protecção da paisagem e da biodiversidade (ENF, 2006).

Portugal extrai mais riqueza de um hectare de terra florestal do Continente (344 euros/ha/ano) do que qualquer outro país do Mediterrâneo, e esta comparação inclui países como a França (292 euros/ha/ano) e a Espanha (90 euros/ha/ano). Conclui-se, por isso, que a contribuição anual das florestas para o bem-estar público é muito superior em Portugal comparativamente a outros países do Mediterrâneo, o que demonstra uma taxa de utilização da terra florestal eficiente. Desta análise também se conclui que o elevado valor económico total da floresta não se refere apenas à sua realização comercial, mas também aos serviços ambientais e sociais que presta (ENF, 2006).

Tendo por base o Inventário Florestal Nacional 2005/2006 (AFN, 2009), verifica-se que a área florestal em Portugal continental aumentou ligeiramente desde 1998 até 2006, de 3349,3 mil hectares para 3412,3 mil hectares, havendo no entanto uma diminuição do

mato disponível. Relativamente ao sector agrícola, a área de solo disponível sofreu um ligeiro aumento (Tabela 1).

Tabela 1 - Áreas por uso do solo em Portugal continental (em mil ha). (Fonte: ANF, 2009)

Uso do Solo	1995/1998	2005/2006
Floresta	3349,3	3412,3
Matos	2054,6	1898,6
Agricultura	2972,9	3028,3

No que diz respeito à área florestal, e observando a Tabela 2, é possível verificar que grande parte da floresta nacional é constituída por povoamentos, ou seja, áreas ocupadas com árvores florestais existentes, sendo no entanto possível observar um aumento considerável de áreas de povoamento ardidas, ou seja, no espaço de 8 anos passou-se de 2,4% a 6,3% de área ardida. Facto justificado pelo aumento progressivo do número de incêndios florestais que se tem vindo a verificar nos últimos anos.

Relativamente às áreas de corte raso, em que as árvores do povoamento foram cortadas observando-se a existência de cepos, é possível verificar um ligeiro aumento durante o mesmo período de tempo (8 anos).

Tabela 2 - Áreas por tipo de floresta em Portugal continental (em mil ha). (Fonte: ANF, 2009)

	1995/1998	2005/2006
Povoamentos	3200,9	3136,8
Áreas ardidas de povoamento	79,3	213,3
Áreas de corte raso	27,5	41,1
Outras áreas arborizadas	41,1	21,2
Total	3349,3	3412,3

Pela Tabela 3 é possível observar uma diminuição em todos os povoamentos à excepção do Pinheiro – Manso. É de notar uma alteração de predominância, já que em 1998 os povoamentos florestais mais abundantes eram os de Pinheiro-Bravo (976,1 mil ha), enquanto que em 2006 eram os povoamentos de Sobreiro (736,7 mil ha).

Tabela 3 - Áreas florestais em Portugal continental, por tipo de espécie (em mil ha).
(Fonte: ANF, 2009)

Povoamentos puros, mistos dominantes e jovens	1995/1998	2005/2006
Pinheiro-Bravo	976,1	710,6
Eucalipto	672,1	646,7
Sobreiro	712,8	736,7
Azinhaira	461,6	388,3
Carvalhos	130,9	117,9
Pinheiro-Manso	77,6	83,9
Castanheiro	40,5	28,2

Folhosas diversas	102	96,8
Resinosas diversas	27,3	14,2
Outras formações lenhosas	-	18
Povoamentos Jovens	-	295,5
Total	3200,9	3136,8

Segundo Oliveira (2008), espécies de mato como o tojo encontram-se em maior percentagem em povoamentos de pinheiros, eucaliptos e sobreiros. Já espécies como a urze, são mais abundantes em áreas florestadas por pinheiros bravos e eucaliptos. No caso das estevas, estas verificam-se em maior quantidade em povoamentos de sobreiros, azinheiras e pinheiro-manso, enquanto que as silvas desenvolvem-se mais facilmente em povoamentos de carvalhos e castanheiros.

Assim sendo, espécies arbustivas como o tojo, a urze e as estevas são mais frequentes nos povoamentos florestais com maior área, como é o caso do pinheiro-bravo, do eucalipto e do sobreiro.

As florestas (incluindo os matos) são portanto, um recurso que apresenta características de um sector competitivo tanto no mercado interno como no mercado externo, apresentando de alguma forma um suporte para a criação de emprego e apresenta uma diversidade de actividades, algumas das quais importantes em regiões economicamente desfavorecidas.

Num mercado cada vez mais globalizado e competitivo, a economia portuguesa terá que se basear em ganhos de produtividade, e o sector florestal é uma alternativa para manter e aumentar a competitividade, gerando também emprego.

2.2 Propriedades da biomassa arbustiva

Os constituintes da biomassa são os lípidos, as proteínas, os açúcares simples, o amido, denominados por extractáveis³, e ainda a celulose, a hemicelulose, a lenhina, a água e as cinzas.

³ Extractáveis – substâncias pertencentes a várias classes de compostos químicos, pelo que é difícil classificá-los exaustivamente. Uma classificação usual, divide-os em compostos aromáticos, terpenos e outros compostos que incluem, por exemplo, gorduras, ceras e açúcares. (Fonte: Esteves, 2007)

A madeira é um material orgânico, sólido, de composição complexa, constituída principalmente por dois tipos de compostos (Figura 3):

- os componentes estruturais: que incluem a celulose, as hemiceluloses e a lenhina (que são macromoléculas responsáveis pelas propriedades mecânicas da madeira);
- os componentes não estruturais: incluem os extractáveis e são substâncias com baixa massa molecular do tipo orgânico, ou inorgânico (quando falamos das cinzas).

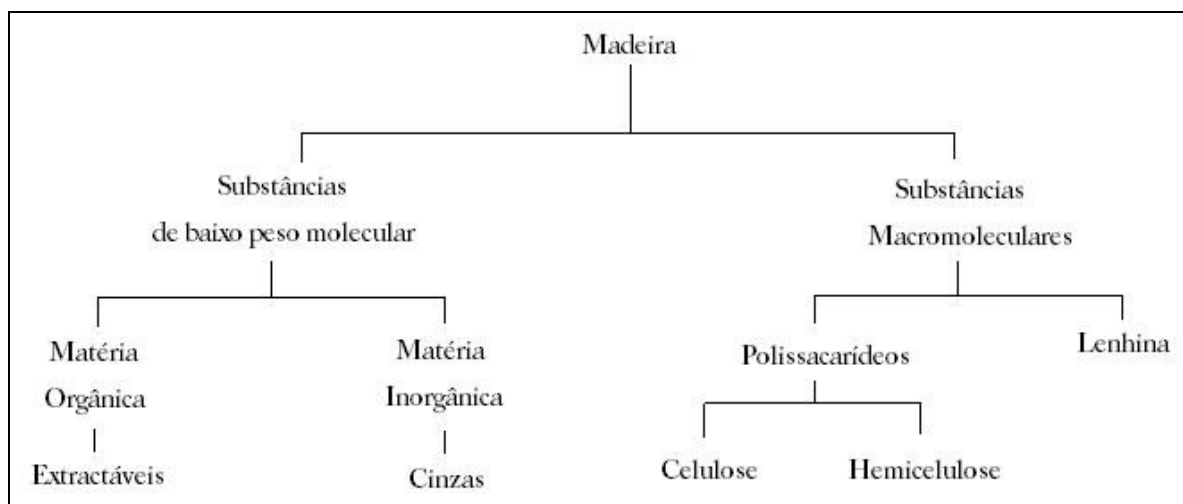


Figura 3 – Composição química da madeira.

Os hidratos de carbono podem ser classificados em várias categorias, baseados por um lado na sua natureza química e por outro lado na sua utilização pelos seres vivos. No entanto, o modo como essa classificação é feita, tem por base métodos analíticos escolhidos para estimar as várias fracções presentes nos compostos orgânicos.

Deste modo, e sob o ponto de vista nutricional, podem identificar-se duas grandes classes, a) os hidratos de carbono disponíveis e b) os não disponíveis, consoante são, ou não, susceptíveis de serem atacados pelas endo-enzimas do aparelho digestivo superior dos humanos. O amido é um exemplo de um polímero degradado enzimaticamente através da quebra das ligações $\alpha(1,4)$ e consequente formação de maltose (numa primeira fase). Os hidratos de carbono não disponíveis geralmente contêm ligações $\beta(1,4)$ que as endo-enzimas do aparelho digestivo não conseguem quebrar (Gomes, 2001).

- Celulose

É um polímero de cadeia longa, classificado como um hidrato de carbono polissacarídeo, e composto por um só monómero (glicose) (Reger et al, 1997).

Polímero de peso molecular variável, sabe-se que a sua fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$ (em que o n é o grau de polimerização), e visto ser um dos principais constituintes da parede celular das plantas, a sua estrutura forma-se pela união de moléculas de β -

glucose através de ligações glicosídicas 1-4 (Reger et al, 1997). Com a sua estrutura linear ou fibrosa, juntamente com as ligações pontes-de-hidrogénio que a celulose estabelece, torna-a impenetrável à água, ou seja, insolúvel, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais. É de notar que é um dos componentes da madeira mais resistentes à degradação por parte dos fungos.

A celulose não ocorre pura na natureza, mas encontra-se sempre associada com vários polissacarídeos, tais como o amido, a pectina, a lenhina e uma variedade de hemiceluloses, bem como a outras substâncias. Esta mesma interacção ocorre nos processos de degradação dos diferentes constituintes do substrato, o que torna a degradação microbiológica da celulose um processo complexo. Na Natureza, a degradação da celulose é quase exclusiva dos processos microbiológicos e são abundantes os microrganismos que a degradam, distribuindo-se pelos grupos de bactérias e fungos, aeróbios e anaeróbios, incluindo os que conseguem sobreviver em condições extremas de temperatura e pH (Gomes, 2001).

- Hemicelulose

É um polissacarídeo de relativo baixo peso molecular e consequente maior solubilidade, é o segundo maior constituinte estrutural das plantas, logo a seguir à celulose e engloba todos os polissacarídeos que fazem parte das paredes celulares das plantas superiores, com excepção da celulose e da pectina. As hemiceluloses, são polímeros constituídos por açúcares simples ou ácidos urónicos ligados entre si e são classificados em duas categorias, os homoglicanos e os heteroglicanos. Os primeiros, os homoglicanos, geralmente não são maioritários, contêm um só tipo de monossacarídeos, tipicamente unidades de xilose, manose e galactose, dando origem a xilano, manano e galactano. Os heteroglicanos são mais abundantes e são formados por mais que um tipo de monossacarídeos ou ácidos urónicos, coexistindo numa só molécula (Gomes, 2001).

É um polissacarídeo com cadeias de carbono mais pequenas quando comparadas com as da celulose, e com uma estrutura ramificada, incluem monossacarídeos de 5 e 6 átomos de carbono ($C_5H_8O_4$, $C_6H_{10}O_5$).

A decomposição da hemicelulose de um resíduo vegetal no solo ocorre de forma rápida durante a fase inicial, porém numa fase seguinte torna-se mais lenta. Este facto deve-se, provavelmente à heterogeneidade da hemicelulose, no entanto, pode também atribuir-se à própria síntese de polissacarídeos por parte dos microrganismos e que reflecte uma degradação aparentemente mais lenta. Quando as hemiceluloses são degradadas, o carbono é convertido em CO_2 e células microbiológicas, mas ao mesmo tempo os microrganismos sintetizam novos polissacarídeos contendo glucose e manose. Por outro

lado, estes novos polissacarídeos também estão sujeitos a ataque biológico e são convertidos em outros constituintes celulares, bem como em complexos aromáticos constituintes do húmus (Gomes, 2001).

Segundo Martin (1961) a degradação das hemiceluloses é favorecida pelo aumento da temperatura, dos 30°C aos 60°C, bem como pela presença de oxigénio e de nutrientes inorgânicos, principalmente azoto. Vários fungos, bactérias e actinomicetos conseguem decompor hemiceluloses em cultura pura, usando-as como única fonte de carbono e energia (Gomes, 2001).

- Lenhina

A lenhina é um polímero irregular, composto por unidades de fenilpropano unidas por ligações éter (Jenkins et al, 1998), formando uma rede tridimensional, e encontra-se nas plantas superiores fazendo parte da constituição da sua parede celular, e cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. Está intimamente intercalada com a hemicelulose, formando uma matriz que contorna as ordenadas microfibras da celulose. A lenhina é o composto aromático mais abundante na Natureza e está entre os mais recalcitrantes produtos naturais conhecidos. Segundo Leisinger (1986), a sua biodegradação é de grande interesse para os microbiologistas, devido à sua importância global no ciclo do carbono e porque representa uma das mais abundantes fontes renováveis para a produção de químicos industriais, pois e segundo Orlov (1995) a sua decomposição em unidades de baixo peso molecular leva á formação de um grande número de ácidos *phenoxy*, alcóóis, fenóis e quinonas, sendo que a proporção dos fragmentos estruturais da lenhina depende da sua origem (Gomes, 2001).

Juntamente com a celulose e a hemicelulose, a lenhina é um dos principais constituintes da madeira, sendo responsável pela sua resistência. É um biopolímero aromático amorfo, tridimensional, formado via polimerização oxidativa. Além de fundamental para o equilíbrio das cadeias tróficas, a degradação da lenhina apresenta grande importância económica, tornando disponíveis substâncias de interesse na indústria e na agricultura.

Segundo Robison (1990) os basidiomicetos, como os cogumelos e outros fungos, são os principais organismos degradadores da lenhina, mas para níveis de oxigénio superiores a 5%, aumentando a sua actividade lenhínolítica para valores de 40% a 60% de oxigénio, contudo existem ainda ascomicetos, como os fungos e bactérias que também segregam enzimas linholíticas (Gomes, 2001).

- Extractáveis

São responsáveis por determinadas características da madeira como por exemplo, a cor, o cheiro a resistência natural ao apodrecimento, entre outras. Como substâncias pertencentes a várias classes de compostos químicos, são degradados por diferentes populações microbiológicas.

Na biomassa mais abundante na floresta, há uma predominância das partes lenhosas, pelo que é de esperar uma maior quantidade dos componentes estruturais nas diferentes espécies de plantas encontradas no local.

A concentração de cada classe de composto depende da espécie, tipo de tecido da planta e do estado e condições de crescimento (Tabela 4).

Tabela 4 – Composição química média da madeira e casca. (Fonte: Guidi et al, 2009)

	Madeira	Casca
% Celulose	54,49	27,44
% Hemicelulose	16,10	11,23
% Lenhina	18,84	19,32
% Extractáveis	8,97	36,33
% Cinzas	1,12	6,16

É de notar que a composição química média, varia também consoante o diâmetro das espécies de plantas. Segundo Guidi et al (2009), quanto maior é o diâmetro da planta, maior é o teor em celulose e em hemicelulose, ao contrário do teor de lenhina, extractáveis e cinzas, que diminuem com o aumento do diâmetro da planta.

Existem diferenças consideráveis entre a madeira jovem e madeira considerada velha, ou com um número elevado de anos de crescimento. Segundo Bao et al (2001) as propriedades da madeira resultante de plantações de árvores, dependem na sua maioria do conteúdo herdado da madeira juvenil. A madeira juvenil é geralmente caracterizada por fibras com uma parede celular mais fina, um ângulo de microfibrilas significativamente maior, um maior teor de extractivos, maiores propriedades de absorção e difusão da humidade, menores propriedades mecânicas e ainda é caracterizada por ser uma madeira com uma densidade significativamente mais baixa, quando comparada com a densidade da madeira velha.

2.3 Oportunidades para valorização da biomassa do sub-coberto

2.3.1 Valorização como combustível sólido

As plantas podem ser vistas simultaneamente como colectores de energia solar, e sistemas de armazenamento de energia termoquímica. É a armazenagem de energia numa forma que pode mais tarde ser acedida via termoquímica ou conversão enzimática, que distingue a biomassa das restantes fontes de energia renováveis (Rubin, 2008).

A biomassa é considerada uma fonte de produção de energia renovável, já que depois do processo de conversão, pode ser utilizada como combustível para providenciar calor, produzir electricidade ou ser usada como combustível para os transportes, dependendo da tecnologia e do tipo primário da biomassa.

Como qualquer combustível, o uso desta fonte de energia, tem vantagens e desvantagens inerentes ao seu uso. Segundo Oliveira (2008), este recurso tem vantagens importantes como matéria-prima para a combustão, devido à volatilidade alta do combustível, à reactividade elevada e ao carbonizado resultante da combustão. As desvantagens inerentes ao uso deste combustível estão relacionadas com o valor do poder calorífico por unidade de volume (em comparação com os combustíveis fósseis), as características energéticas heterogéneas, a dificuldade de controlo da velocidade da queima, e ainda os problemas económicos associados ao transporte e distribuição, e a necessidade de áreas grandes para o armazenamento da biomassa.

A maior fonte de biomassa sólida provém da madeira, nomeadamente, do aproveitamento dos seus resíduos. Estes são obtidos quando é retirada a lenha das florestas, e dos desperdícios provenientes do processamento industrial de produtos de madeira. No entanto, e com a procura de fontes de energia alternativas, a exploração da energia contida na biomassa do sub-coberto pode ser um alvo interessante, pois tem vantagens inerentes como a redução de incêndios florestais, a valorização do material colhido e da energia obtida na sua combustão. Entre as diferentes fontes de biomassa da floresta, a maior parte dos arbustos pode ser removido numa forma de exploração energética racional e sustentável (Regueira et al, 2004).

Apesar destas vantagens, o conhecimento limitado do stock existente a nível nacional, e sobre as condições de colheita técnicas e ambientais, leva a que actualmente não seja possível o desenvolvimento de uma actividade de valorização energética deste recurso (Oliveira, 2008).

2.3.2 Valorização como condicionador de solos

Denominado na secção 2.2.2 por condicionador de solos, o resíduo produzido no final do processo que pode ser aplicado em solos da floresta ou agrícolas. A utilização do condicionador nos solos, quando feita correctamente e tendo em conta as características do resíduo, do solo, da cultura, do clima, etc., não só vem diminuir o uso de fertilizantes químicos, e todas as consequências que tal acarreta, como também é devido ao conteúdo em matéria orgânica nele contida, vem reforçar as propriedades químicas e físicas dos solos onde é aplicado.

Os aspectos importantes dos resíduos orgânicos para aplicação ao solo, resultantes de um processo de degradação aeróbio, incluem: (i) características físicas, como propriedades de manuseamento, humidade, temperatura, odor e cor, propriedades como substrato para crescimento vegetal (por exemplo, porosidade, capacidade para armazenamento de água, densidade aparente e textura), entre outras; (ii) características químicas, como a percentagem de matéria orgânica, índices de humificação, poder tampão, relação C/N na fase sólida e em extractos aquosos, pH, capacidade de troca catiónica, condutividade eléctrica, sais solúveis, nitratos, nitritos, amoníaco, nutrientes minerais, metais tóxicos, poluentes orgânicos, e outros; e, (iii) características biológicas, incluindo efeitos na germinação das sementes, crescimento e composição vegetal, e capacidade de melhorar a fertilidade biológica do solo. Em acréscimo, os resíduos orgânicos comerciais, utilizados como correctivos do solo, não deveriam conter materiais perigosos para o homem ou os animais, como plásticos, metais ou pedras de dimensão perceptível à vista desarmada, sementes viáveis de infestantes, organismos patogénicos (como Salmonela, Ascaries ou Ténia, vírus) ou outros organismos em quantidade que possam causar efeitos nefastos à saúde humana por ingestão, inalação ou contacto com a pele (Matos e Pereira, 2008).

São várias as vantagens do ponto de vista ecológico, pelo que o seu uso pode ser incentivado, por exemplo, com a agricultura biológica que tem sido crescente em Portugal e que é uma das situações que poderia levar ao alargamento do mercado, já que na agricultura biológica não é autorizada a utilização de adubos azotados de síntese, daí a necessidade de recorrer a adubos orgânicos e correctivos de solo para fornecer às plantas os nutrientes necessários e proporcionar aos solos a matéria orgânica humificada para melhoria das características físicas, químicas e biológicas destes (Santos, 2001). Porém, a realidade económica trava uma possível tendência para um desenvolvimento generalizado. A razão principal para que tal aconteça é o elevado preço do produto exercido no nosso país, apesar da enorme quantidade de resíduos que estão disponíveis para degradação e posterior produção de resíduo.

É de notar, e como foi referido na secção 2.1.3, que a produção de um condicionador de solos tendo como matéria-prima os resíduos do sub-coberto florestal vem sendo usada desde sempre na agricultura, caindo no entanto em desuso nas últimas décadas.

2.3.3 Valorização na produção de alimentos

A utilização da biomassa do sub-coberto para a obtenção de certo tipo de alimentos, tem sido usada desde sempre pelas populações. A produção de medicamentos e chás usando plantas aromáticas, é uma prática corrente junto das populações residentes em aldeias e vilas.

Como já foi referido na secção 2.1.4, a biomassa pode ter uma valorização global, ou seja, para além de se ter em consideração os produtos tradicionais da floresta como a madeira, a cortiça e a resina, há que ter em consideração outros produtos igualmente cedidos pela floresta (incluindo os matos e pastagens) mas que são produtos não lenhosos, tais como, o mel, frutos, cogumelos, plantas aromáticas, não esquecendo ainda o pastoreio, a caça e a pesca, entre outros valores de uso indirecto.

2.3.4 Gestão sustentável da biomassa do sub-coberto florestal

De acordo com um dos dicionários de referência da Língua Portuguesa, o termo Gestão significa *“o processo de definir e executar uma estratégia, projectando uma organização adaptada à obtenção e mobilização dos recursos necessários à sua prossecução e ao controlo da sua execução.”*. Estamos então perante um termo utilizado essencialmente para fins económicos, embora o seu significado tenha um sentido muito mais amplo.

A sustentabilidade de um recurso implica a conjugação dos aspectos económicos, sociais, culturais e ambientais que lhe estão inerentes.

Relativamente à biomassa do sub-coberto florestal, e devido também ao facto de esta representar uma percentagem considerável da área total do país, a sua utilização deve ser efectuada por forma a evitar o aumento de pressões quer ambientais, quer económicas, quer sociais. Se por um lado o seu aproveitamento não deve levar a situações de insustentabilidade ambiental, já que: a) os resíduos (folhagem e raízes) fornecem nutrientes ao solo, e a sua extracção pode levar a situações graves de decréscimo dos elementos essenciais dos solos; b) as raízes das plantas fixam o solo e a sua extracção pode dar origem a problemas de erosão nos solos, levando também c) ao aumento dos sedimentos nos cursos de água; por outro lado a sua não utilização ou não aproveitamento, para além de poder aumentar o risco de ocorrência de incêndios, pode ser considerado um desperdício “económico” já que por ser recurso renovável tão abundante no nosso país, pode diminuir a dependência energética externa, aumentando

ainda a penetração das energias renováveis no nosso país. Deste modo é necessário adoptar estratégias e abordagens que minimizem os impactos sobre estes recursos.

Um dos problemas que o ser humano enfrenta é precisamente o do esgotamento dos recursos naturais não renováveis (como é o caso dos combustíveis fósseis). Do mesmo modo, os recursos renováveis, ou seja, os que podem ser mantidos à perpetuidade desde que o homem não recolha mais do que um certo limite, vêem-se por vezes esgotados por uma exploração desmedida, favorecida pelo desenvolvimento da tecnologia.

Com o objectivo de diminuir o impacto decorrente do uso deste recurso natural, são criadas leis por forma a controlar e de alguma forma planear este mesmo uso, para que não se atinja um ponto de ruptura, como se está a verificar para outros recursos.

De acordo com o disposto no Decreto-Lei nº 16/09, de 14 de Janeiro, *“os princípios orientadores da política florestal consagrados na Lei n.º 33/96, de 17 de Agosto, Lei de Bases da Política Florestal, determinam que cabe a todos os cidadãos a responsabilidade de conservar e proteger a floresta, pela diversidade e natureza dos bens e serviços que proporciona, que o uso e gestão da floresta devem ser levados a cabo de acordo com políticas e prioridades de desenvolvimento nacionais, que os recursos da floresta e os sistemas naturais associados devem ser geridos de modo sustentável para responder às necessidades das gerações presentes e futuras, sendo que os detentores de áreas florestais são responsáveis pela execução de práticas de silvicultura e gestão de acordo com normas reguladoras da fruição dos recursos florestais.”*

É de notar ainda, e conforme o disposto no Decreto-Lei nº 16/09, de 14 de Janeiro, que existem *“três níveis distintos de planeamento: um nível regional ou supramunicipal, onde os planos regionais de ordenamento florestal (PROF⁴) sejam elaborados de forma mais articulada com outros instrumentos de planeamento territorial; um nível local e enquadrador da gestão florestal, onde importa simplificar e agilizar a elaboração e*

⁴ “PROF – instrumentos de política sectorial à escala da região, que estabelece as normas específicas de utilização e exploração florestal dos seus espaços, de acordo com os objectivos previstos na Estratégia Nacional para as Florestas, com a finalidade de garantir a produção sustentada do conjunto de bens e serviços a eles associados.” (fonte: Decreto-Lei nº 16/09, de 14 de Janeiro (Artigo 4º)).

operacionalização dos planos de gestão florestal (PGF⁵), consagrando nestes os planos de utilização de baldios (PUB), e um nível operacional e de resposta a constrangimentos específicos da gestão florestal, com a preparação de planos específicos de intervenção florestal que permitam actuar em zonas de risco de incêndio, perante pragas e doenças, ou outras situações como a recuperação de solos degradados ou obras de correcção torrencial.”.

Na presença deste conjunto de instrumentos de política e de planeamento, com carências técnicas e de operacionalização já identificadas, importa rever, simplificar e codificar a legislação aplicável neste domínio com o objectivo de agilizar o processo de elaboração dos diferentes planos e facilitar a sua real agregação e implementação ao terreno, permitindo igualmente concretizar territorialmente as orientações constantes na Estratégia Nacional para as Florestas, aprovada pela Resolução do Conselho de Ministros n.º 114/2006, de 15 de Setembro (ANF, 2009).

Em termos sociais, a prática da limpeza da floresta, é vista de bom agrado por parte das populações já que o risco de incêndio a ela associado é menor. Para além disso, a limpeza da floresta gera emprego, trazendo benefícios sociais para as comunidades.

⁵ “PGF - são instrumentos de administração de espaços florestais que, de acordo com as orientações definidas nos PROF, determina, no espaço e no tempo, as intervenções de natureza cultural e de exploração dos recursos, visando a produção sustentada dos bens e serviços por eles proporcionado e tendo em conta as actividades e os usos dos espaços envolventes.” (fonte: Decreto-Lei nº 16/09, de 14 de Janeiro (Artigo 12º))

3 Controlo da biomassa do sub-coberto e efeitos no solo

A floresta constitui um sistema complexo em que a degradação da biomassa do sub-coberto faz parte do ciclo dos nutrientes, devolvendo os nutrientes ao solo, através da lixiviação da biomassa acumulada na superfície do solo. Quando um terreno de cultivo é deixado ao abandono, muitos são os efeitos produzidos quer no solo, quer na fauna e flora associadas a esse ecossistema.

Como já foi referido no capítulo 2 deste trabalho, a não limpeza dos terrenos florestais está na origem de alguns problemas, como por exemplo, os incêndios, já que aumenta o seu risco de ocorrência especialmente na época do verão. Para além de diminuir o risco de ocorrência de incêndios, a recolha da biomassa do sub-coberto apresenta inúmeras vantagens a outros níveis.

Com o intuito de controlar os efeitos associados ao abandono dos terrenos, são efectuadas operações de controlo da biomassa como o corte, o fogo (vulgarmente designado por queimada), a aplicação de produtos químicos e ainda o pastoreio.

Neste trabalho, como vai ser possível verificar no capítulo 5, foi efectuado o corte da biomassa em dois locais, e sendo posteriormente disposta em pilha.

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o processo de lixiviação da biomassa, na secção 3.1, e o seu efeito no ciclo dos nutrientes existentes na biomassa. A secção 3.2 contém um desenvolvimento sobre o processo de degradação de resíduos, onde se destaca a influência da biodegradabilidade dos materiais, o papel dos fungos e das bactérias no processo de degradação, bem como os parâmetros relevantes do processo de degradação, não esquecendo de referir qual o impacte ambiental associado ao processo de degradação e consequente produção de um resíduo.

3.1 Lixiviação

O processo de lixiviação diz respeito à extracção de determinadas substâncias (orgânicas e minerais) de um dado material, para um líquido, o qual é designado de lixiviado. No que diz respeito ao uso da biomassa florestal, a remoção de constituintes inorgânicos desta, através da lixiviação, é usada com o objectivo da reciclagem de nutrientes e ainda eventualmente, melhorar as características da biomassa como combustível.

É um mecanismo complexo em que a fase sólida, o agente lixiviante, e o soluto se relacionam entre si. A fase sólida envolvida neste sistema contém diversas fases

minerais, que apresentam solubilidades distintas, pelo que o lixiviado pode conter uma diversidade de constituintes dissolvidos. Neste sentido, a presença em solução de um determinado elemento depende, certamente, da presença deste na fase sólida, já que o elemento em causa se liberta desta para a fase aquosa.

A lixiviação pode ser feita de várias formas: a) naturalmente, deixando a biomassa exposta à precipitação, havendo uma recolha desta mesma biomassa depois de seca ou através de processos mais elaborados, como é por exemplo a b) lixiviação com água desmineralizada, que pode ser introduzida nos complexos industriais. No caso da lixiviação natural, existem algumas desvantagens que lhe são reconhecidas, nomeadamente a ausência de controlo perante a variação das condições meteorológicas, possibilidade de contaminação dos solos e degradação da matéria orgânica, com a consequente degradação da qualidade da biomassa enquanto recurso. Ainda assim, os processos de lixiviação apresentam-se como uma técnica vantajosa, já que permitem a recuperação de certos elementos de extrema importância para a fertilidade dos solos e para as plantas que os utilizam.

3.1.1 Reciclagem de nutrientes

Os nutrientes essenciais para o crescimento das plantas e animais movimentam-se através dos solos, das plantas, dos animais e dos resíduos de origem vegetal e animal. Essa sequência de transferências, através de uma série de compartimentos, representa a forma mais simples de reciclagem de nutrientes. Na prática, embora existam diversos sistemas naturais controlados pelo homem, há muitos mais compartimentos e transferências envolvidos na reciclagem que as indicadas num sistema simplificado. Na reciclagem de nutrientes, muitos ciclos são policíclicos, o que significa que um elemento pode-se reciclar mediante vários processos, dentro de um compartimento (solo) antes de ser transferido ao próximo compartimento (planta). O tempo para que um nutriente complete um ciclo varia de minutos, em transferências que envolvem microrganismos, a meses, para absorção e crescimento das plantas em cultivos anuais, a anos, para o consumo e crescimento de animais, e até a milhares e milhões de anos, para as transferências que envolvem ambiente físico, atmosfera, terra, mar e formação de rochas (Borkert et al, 2003).

No geral as concentrações altas de macronutrientes (por exemplo, azoto, cálcio, potássio, fósforo, magnésio) encontram-se nas partes biologicamente activas das plantas. Por conseguinte, o impacto da recolha das plantas para ser usado como combustível é negativo, pois causa perda de nutrientes no solo (Mahmoudkhani et al, 2007). Deste modo, é possível dizer-se que o processo de lixiviação da biomassa tem interesse do

ponto de vista ambiental já que permite a continuidade do ciclo de nutrientes, e os nutrientes removidos do ecossistema são reciclados de forma a sustentar a próxima geração de florestas.

Segundo Oliveira (2007), quanto maior a idade das plantas que povoam determinado terreno, menor a quantidade de nutrientes nos solos, como é o caso do azoto. Por este motivo, maiores frequências de abate, representam normalmente uma menor remoção destes nutrientes. Os períodos de queda de folha correspondem a importantes mecanismos naturais no ciclo de nutrientes do solo, e devem ser um factor a ter em conta nas explorações florestais. Medidas simples de gestão dos períodos de abate de árvores de folha caduca, ou o corte das partes de plantas onde haja maiores concentrações de nutrientes (folhas e raízes), podem por isso constituir importantes ferramentas para a devolução de nutrientes aos solos, que contribuirão significativamente para o equilíbrio dos ecossistemas e para o crescimento das gerações de plantas futuras.

3.2 O processo de degradação de resíduos

A decomposição ou estabilização da matéria orgânica pela acção biológica, ocorre na natureza desde que a primeira forma de vida apareceu no nosso planeta. Nos últimos tempos, o homem tem tentado controlar e utilizar directamente o processo para sanitizar os resíduos sólidos urbanos e assim recuperar o material orgânico (Gotaas, 1956).

O tratamento biológico de resíduos refere-se aos processos a baixa temperatura a que os resíduos são submetidos, dando origem à sua decomposição em substâncias mais simples em estado gasoso, líquido e sólido. Quando o processo é conduzido na presença de oxigénio suficiente denomina-se compostagem (processo biológico aeróbio) dando origem a gases simples (principalmente CO_2 e H_2O) e a material orgânico bastante recalcitrante denominado composto, libertando calor. Na ausência de oxigénio ou na presença de concentrações limitantes, o processo dá origem a gases simples (principalmente CO_2 , CH_4 , conhecido como biogás) e um resíduo orgânico recalcitrante; este processo é endotérmico pelo que necessita de energia; estas reacções ocorrem no âmbito de um grupo de processos denominados de digestão anaeróbia (Matos e Pereira, 2008).

O processo de compostagem pode ser definido como um processo biológico de degradação da matéria orgânica, mas onde de alguma forma há a intervenção do homem, já que para se garantir a obtenção de um material estável e higienizado, há que garantir a presença de microrganismos característicos das diferentes fases de

degradação do material que compõe o resíduo, tais como, bactérias, fungos, actinomicetas e alguma microfauna do solo. Para tal, são garantidas condições óptimas de humidade, arejamento, temperatura, entre outros parâmetros.

Na natureza o processo de degradação ocorre de alguma forma diferente, já que os resíduos estão sujeitos a condições que não podem ser controladas, e que são muitas vezes adversas para o desenvolvimento dos microrganismos mencionados anteriormente. Desta forma, e para a avaliação da degradação da biomassa de arbustos na floresta, não se pode dizer que estamos perante um processo de compostagem, mas sim de um processo de degradação.

3.2.1 A biodegradabilidade

Por biodegradabilidade é entendido o processo de degradação de substratos orgânicos em que há actividade biológica. Organismos vivos macroscópicos podem intervir, mas os mais importantes nesta acção são as bactérias e os fungos. Estes organismos utilizam o substrato como fonte de energia e de nutrientes. Os substratos são transformados em biomassa celular, dióxido de carbono, ou metano (em anaerobiose), água e subprodutos do substrato (Martins, 2008).

Pode-se então dizer que maioria dos compostos químicos são biodegradáveis. No entanto, há que ter em conta que nem todos os substratos se degradam da mesma forma e como tal, necessitam de tempos diferentes.

É um parâmetro que é frequentemente assumido tendo em conta estudos anteriores, ou valores da literatura, para o caso dos materiais em uso (ou tidos como semelhantes). Há então uma tendência para repetir o uso de valores de biodegradabilidades anteriormente assumidos, quer seja ou não correcto, ou mesmo aplicável (Martins, 2008).

3.2.2 Os fungos e as bactérias

Apesar de muitas serem as tipologias de microrganismos necessárias para a decomposição dos diversos materiais, a variedade necessária está normalmente presente e os organismos desenvolvem-se quando as condições ambientais são satisfatórias. Durante a decomposição decorrem importantes alterações na natureza e na abundância da população biológica. Algumas das muitas espécies vão-se multiplicar rapidamente no início, mas à medida que o ambiente vai mudando, outros organismos ficam aptos a desenvolverem-se. A temperatura e as mudanças no fornecimento de alimentos disponíveis, são dois factores determinantes no que diz respeito às espécies de organismos que se vão desenvolver num dado momento da decomposição (Gotaas, 1956).

Durante o processo de degradação da madeira, os microrganismos transformam o material orgânico existente na madeira em CO₂, termoenergia e húmus. Além dos fungos, bactérias e actinomicetos, há também produção de enzimas que actuam sobre a lenhina, porém em menores proporções. O fungo tem maior facilidade de acesso ao substrato, uma vez que as hifas do micélio penetram nos tecidos vegetais melhor do que as bactérias e os actinomicetos, e dessa forma têm acesso ao conteúdo celular indisponível para outros microrganismos do mesmo ambiente.

Sabe-se que os fungos, juntamente com bactérias e actinomicetos, são os principais decompositores de matéria orgânica, na maioria, se não todos os ecossistemas terrestres.

Fungos são os organismos mais importantes no mundo, não só por causa do seu importante papel no funcionamento do ecossistema, já que desempenham um papel crucial na circulação do carbono (C) e nutrientes por todo o ecossistema, mas também por causa da sua influência no ser humano e nas actividades relacionadas com ele (Gregory & Schmit, 2007).

Um fungo é um organismo eucariótico que é membro do Reino Fungi. É um ser que em alguns estágios do seu ciclo de vida, possui uma parede celular cuja composição química é diferente da constituição da parede das células das plantas. A parede celular dos fungos, quando existe, é formada por quitina, um polissacarídeo que se encontra também na carapaça de muitos animais, como, por exemplo, os insectos (Silva et al, 2001).

Os fungos multicelulares são constituídos por uma rede de filamentos ramificados, chamados hifas. Estas iniciam-se como formações tubulares a partir de esporos, ramificando-se rapidamente, e constituindo uma rede mais ou menos densa de filamentos que formam um micélio. O aspecto filamentoso do micélio confere-lhe uma grande superfície, através da qual se realiza a absorção dos nutrientes. Além disso, o micélio estende-se rapidamente em todas as direcções através da fonte de alimento. Por vezes as hifas organizam-se, formando corpos compactos, como, por exemplo, os cogumelos (Silva et al, 2001).

Os fungos são seres heterotróficos que obtêm o alimento por absorção. Os diferentes processos de obtenção dos compostos orgânicos, permitem considerar diferentes tipos de fungos. Entre eles estão os fungos saprófitos, que são fungos que vivem sobre a matéria orgânica, onde parte do micélio cresce por cima da fonte de alimento, originando estruturas reprodutoras. O resto do micélio desenvolve-se no interior do substrato, provocando a sua decomposição, uma vez que são lançadas sobre o alimento enzimas hidrolíticas, existentes nas hifas. Estas enzimas decompõem as moléculas complexas em

moléculas simples, que posteriormente são absorvidas. São muito úteis, uma vez que nos ecossistemas, são os principais decompositores da madeira e manta morta, e obtêm a sua energia através da degradação da matéria orgânica, decompondo cadáveres e os resíduos orgânicos dos seres vivos (plantas e animais) (Silva et al, 2001).

Os fungos saprófitos estão confinados primariamente aos componentes de uma manta morta relativamente recente (< 4 anos), que se encontra na superfície do solo da floresta, onde o carbono orgânico é mineralizado e o azoto é retido. Os fungos micorrizais dominam o subjacente, onde se encontra uma manta mais decomposta e húmus e onde eles aparentemente mobilizam o azoto (N) e o tornam disponível para as plantas hospedeiras (Björn et al, 2006).

Com grande importância também no ciclo dos nutrientes fazem parte os fungos simbiotes, que por sua vez são fungos que estabelecem relações com organismos produtores, permitindo que estes possam colonizar habitats que, isoladamente, não podiam ocupar, ou tornando-os mais eficientes em locais com condições para a sua sobrevivência. Nas associações de fungos com outros organismos destaca-se, por exemplo, os líquenes e os micorrizos (Silva et al, 2001).

Para além das fontes de carbono e azoto, o pH e sobretudo a temperatura, são factores que afectam o crescimento dos fungos (Tuomela et al, 1999).

Na natureza, os materiais ligno-celulósicos fazem parte da maior parte da biomassa, pelo que a sua degradação é essencial para o funcionamento do ciclo global do carbono (Figura 4).

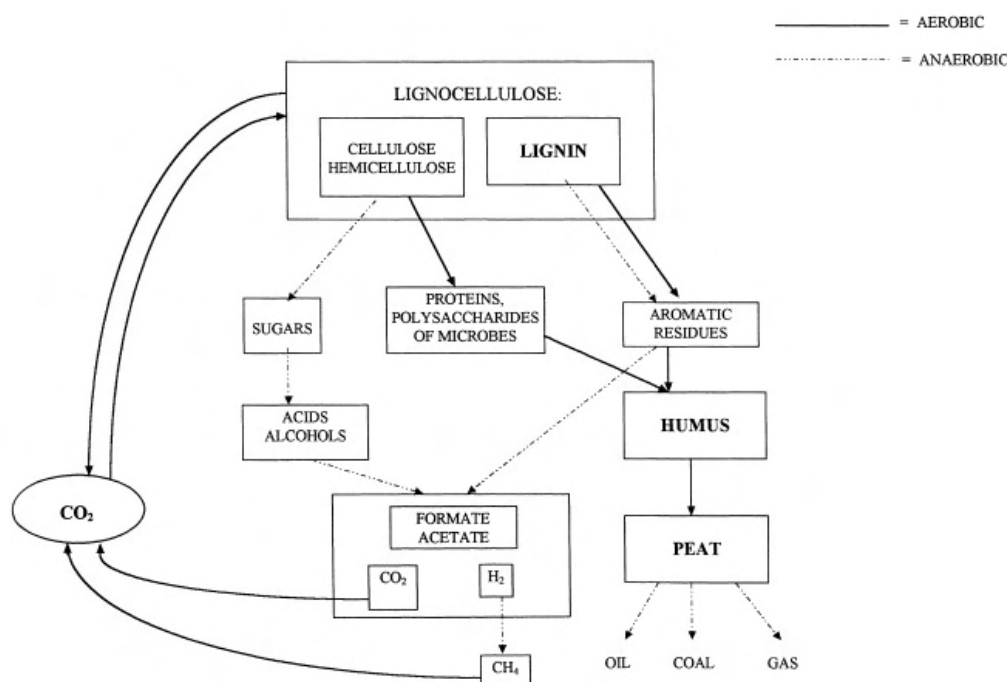


Figura 4 – Ciclo global do carbono. (Fonte: Tuomela et al, 1999)

Como já foi referido na secção 2.2, a lenhina é um componente integrante da parede celular, fornecendo à planta força e resistência, relativamente à degradação microbiana.

Pela Tabela 5 é possível observar quais os principais organismos responsáveis pela degradação da lenhina.

Tabela 5 – Organismos responsáveis pela degradação da lenhina. (Fonte: Tuomela et al, 1999)

Organismo	Subdivisão	Degradação	Ambiente	Género (e.g.)
Fungos da podridão branca	Basidiomycota (Ascomycota)	Mineralização da lenhina, selectiva ou não selectiva, deslignificação	Principalmente madeira dura	<i>Phanerochaete</i> , <i>Phlebia</i> , <i>Trametes</i>
Fungos da podridão castanha	Basidiomycota	Modificação da lenhina	Principalmente madeira mole	<i>Poria</i> , <i>Polyporus</i> , <i>Chaetomium</i> , <i>Paecilomyces</i> , <i>Fusarium</i>
Fungos da podridão mole	Ascomycota or Deuteromycota	Degradação limitada da lenhina	Ambientes aquáticos, madeira preservada com produtos químicos, manta morta.	
Bactérias	Actinomicetos Mixobactérias	Degradação limitada da lenhina	Madeira saturada com água, madeira em avançado estado de decomposição, manta morta.	<i>Streptomyces</i> , <i>Nocardia</i> , <i>Pseudomonas</i>

Segundo Tuomela (1999), tendo em conta que a sua perda durante o processo é pouca, a lenhina pode ser degradada ou transformada extensivamente durante a compostagem, através de enzimas oxidativas libertadas pelos fungos. A degradação da lenhina é regulada pela temperatura, pelo seu teor inicial e pela espessura do material a degradar.

Os organismos mais eficientes na mineralização da lenhina são os fungos da deposição branca (Tabela 5). São organismos activos a temperaturas baixas (30 - 40 °C) (Tuomela, 1999), pelo que num processo de degradação a decorrer na floresta, vão destabilizar a estrutura da lenhina, degradando-a e incorporando os seus fragmentos no solo e na pilha, construindo unidades de substâncias húmicas.

As bactérias, por sua vez, são seres procariontes, e podem ser encontradas no ar, na água, no solo e mesmo dentro de outros microrganismos. Algumas aparecem em locais em que as temperaturas médias podem chegar a oitenta graus centígrados, outras vivem

de baixo de três a quatro centenas de metros de gelo, na Antártica, e outras, ainda, encontram-se sob altas pressões em mares profundos (Silva et al, 2001).

Relativamente ao seu metabolismo e tendo em conta as fontes de energia e carbono utilizadas, podem considerar-se várias categorias de procariontes, como é possível verificar pela Figura 5.

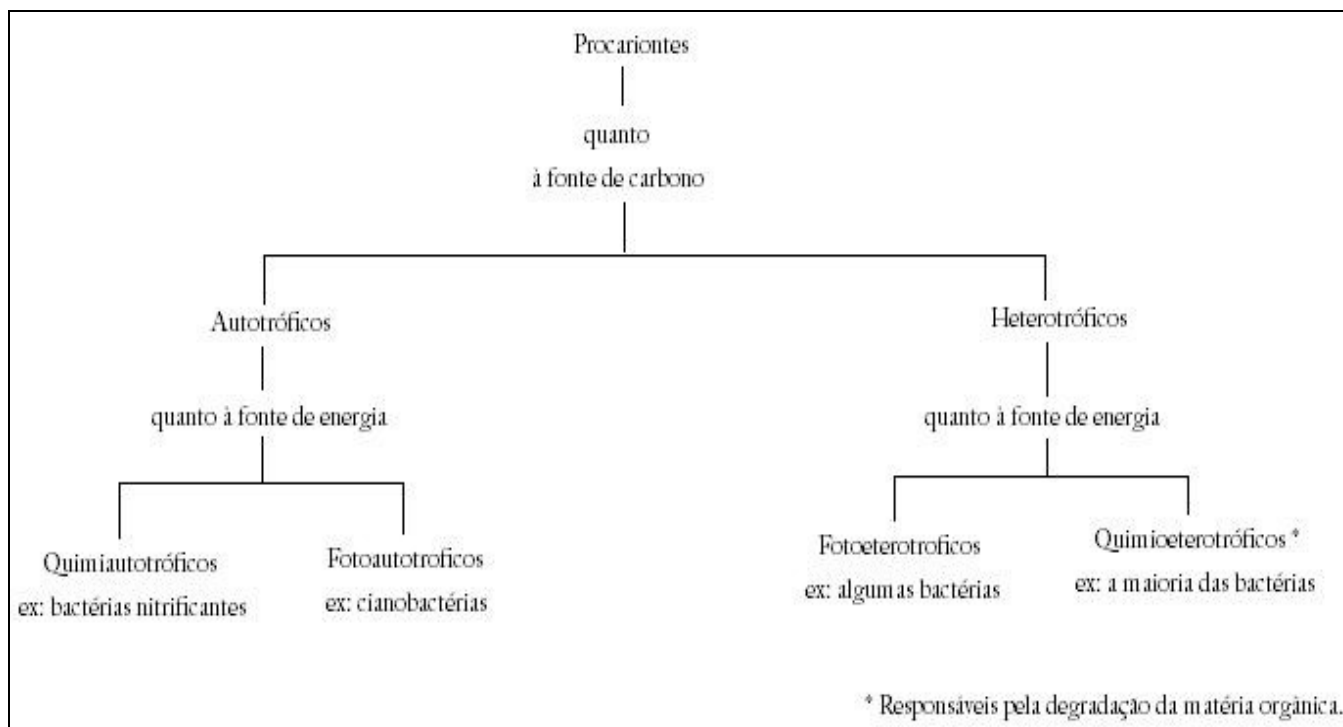
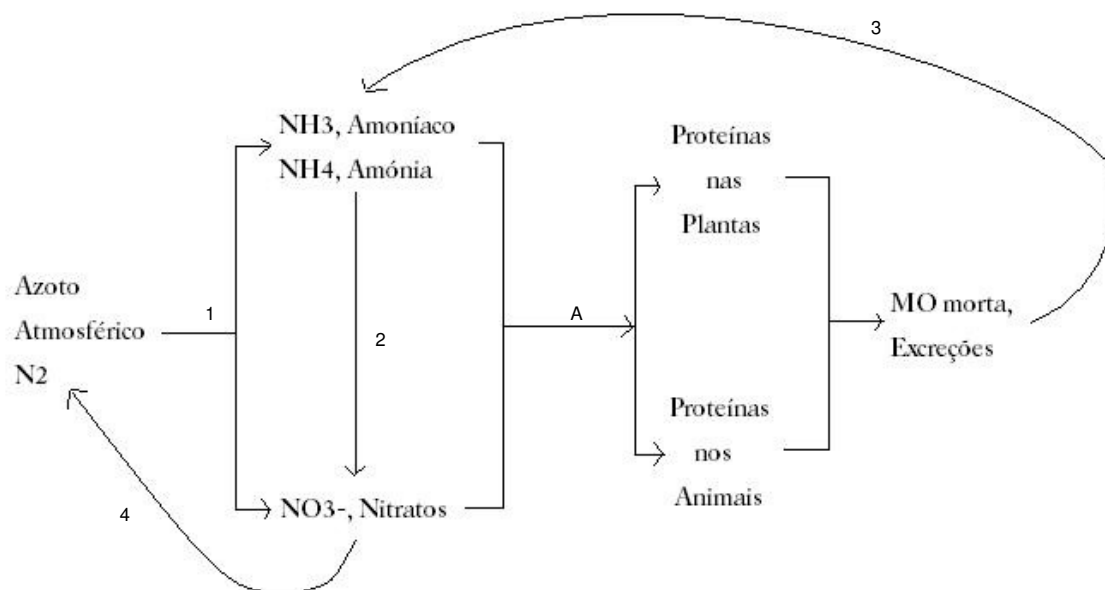


Figura 5 – Esquema representativo das várias categorias de procariontes existentes (Fonte: Silva et al, 2001).

Vários processos permitem compreender a importância que estes organismos têm ao nível dos ecossistemas. No entanto, as suas interações químicas com o meio são muito variadas.

Sabe-se que todos os microrganismos têm necessidade de azoto como componente dos seus ácidos nucleicos e proteínas. A única via biológica natural pela qual este elemento químico pode ser utilizado pelos organismos (via de fixação do azoto) está confinada a certos procariontes, uma vez que são eles que intervêm em reacções químicas capazes de quebrar as fortes ligações triplas entre os átomos do azoto atmosférico, (Silva et al, 2001) como é possível verificar pela Figura 6.



Legenda:

1 – Bactérias fixadoras de azoto; 2 – Bactérias nitrificantes; 3 – Bactérias amonizantes; 4 – Bactérias desnitrificantes; A – Absorção pelas raízes.

Figura 6 – Vias de intervenção das bactérias no ciclo do azoto. (Fonte: Adaptado de Silva *et al*, 2001)

Neste grupo de seres podem ser encontrados vários tipos de bactérias, entre elas temos a) as cianobactérias e as azotobactérias, que são bactérias fixadoras de azoto, e que crescem em meios muito variados, para além de também poderem viver em simbiose com outros organismos e plantas; b) as amonizantes, que intervêm na produção de amoníaco a partir de matéria orgânica azotada; c) as nitrificantes, que convertem o amoníaco em nitritos (*Nitrosomonas*) e os nitritos em nitratos (*Nitrobacter*); d) desnitrificantes, que contribuem para a libertação do azoto dos nitratos (*Pseudomonas*), (azoto esse que volta para a atmosfera); e ainda e) as decompositoras, que para além de no ciclo do azoto converterem o amoníaco e a amónia em nitratos, realizam ainda associações simbióticas com alguns animais (o Homem é um deles) a fim de ajudar na degradação dos alimentos e assim ser mais fácil a assimilação dos nutrientes (Silva *et al*, 2001).

Os actinomicetos são bactérias com uma organização filamentosa, muitas vezes ramificada. Dada a sua semelhança com os fungos (por possuírem micélio e produzirem esporos assexuais - conídeos) são frequentemente e erroneamente classificados como tais. Ao contrário dos fungos, são organismos procarióticos, sendo também na sua maioria aeróbios.

Pela Tabela 6 é possível observar algumas das principais características dos microrganismos intervenientes no processo de degradação.

Tabela 6 – Os microrganismos na compostagem: características. (Fonte: Adaptado de Mustin, 1987)

Reino	Grupo	Géneros	Características e comentários
Monera	Bactérias	<i>Pseudomonas</i> , <i>Nitrosomas</i> , <i>Nitrobacter</i> , <i>Azotobacter</i> , <i>Rhizobium</i> , <i>Serratia</i> , <i>Staphylococcus</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium</i> , etc.	Sempre presentes na compostagem e amplamente abundantes e dominantes. Forte crescimento se a razão C/N for baixa, e a humidade elevada. Possuem um amplo espectro de actividade numa ampla faixa de pH, especialmente perante substratos “frescos”.
	Actinomicetos	<i>Streptomyces</i> , <i>Micromonospora</i> , <i>nombreux thermophiles</i> , <i>Thermonospora</i> , <i>Thermoactinomyces</i> , etc.	Ataca as substâncias não degradadas pelas bactérias e pelos fungos (quitina, por exemplo). Neutrófilos, toleram um pH levemente alcalino e são pouco competitivos quando comparados com os outros grupos. Eles prosperam em condições bastante difíceis ou na fase final da maturação. Os géneros <i>Streptomyces</i> e <i>Nocardia</i> representam 90% da sua biomassa. (Densidade 3 a 15 vezes, menor que a das bactérias). Muitos dos cheiros aromáticos dos solos ou dos compostos maturados, são devidos a actinomicetos.
Fungi	Cogumelos	<i>Myxococcus</i> , <i>Chytridiales</i> , <i>Blastocladales</i> , <i>Monoblépharidales</i> , etc.	São dominantes se a razão C/N é elevada (degradam as celuloses e as lenhinas), pelo que a sua biomassa, nestas condições, é superior á das bactérias. Podem crescer em ambientes com pouca humidade e toleram uma ampla faixa de pH (2-9).

A Figura 7 ilustra o que foi especificado na Tabela 6. Numa primeira etapa onde se verifica um aumento da temperatura significativo, havendo a degradação da maior parte da matéria orgânica, há a predominância das bactérias. Verifica-se a degradação dos compostos facilmente biodegradáveis, existindo um aumento de pH associado. Numa segunda etapa (maturação do substrato), verifica-se uma diminuição significativa da temperatura, havendo predominância de microrganismos mesófilos, e onde a variação de pH é praticamente nula.

Atendendo à heterogeneidade do material, e ao facto da matéria orgânica não se apresentar toda fisicamente disponível ao ataque microbiológico, é possível encontrar as diferentes fases do processo numa mesma pilha, num determinado momento. Fenómeno que é contrariado pelos revolvimentos periódicos do material.

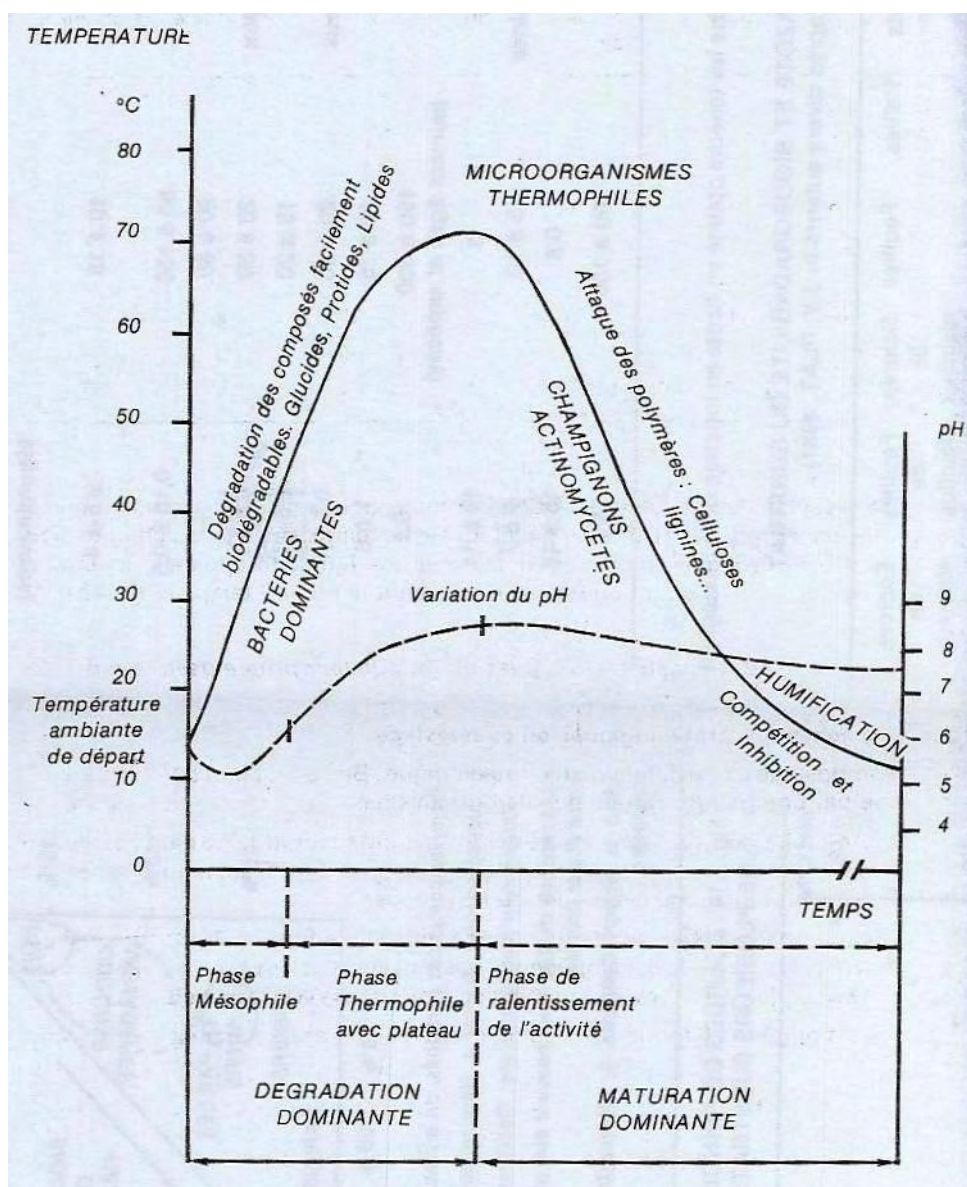


Figura 7 – Variação da temperatura e do pH do substrato ao longo do tempo, tendo em conta os microrganismos predominantes em cada fase. (Fonte: Mustin, 1987)

3.2.3 Importância do processo de degradação

Os resíduos de plantas representam a principal fonte de carbono orgânico nos solos das florestas, sendo a decomposição da manta morta um dos mais importantes processos de determinação da quantidade de carbono orgânico existente no solo das florestas (Don & Kalbitz, 2005).

A composição química dos resíduos das plantas é tradicionalmente considerada por desempenhar um importante papel no desenvolvimento do ciclo biogeoquímico do solo. De facto, uma rápida e completa degradação dos resíduos das plantas está relacionada com a produtividade do ecossistema e com um mínimo de produção de lixiviados orgânicos, enquanto que a acumulação de detritos vegetais por degradar, está associada

a uma situação de baixa produção de biomassa onde a energia que entra é gasta na dissociação das biomacromoléculas, na transformação do ambiente mineral e ainda na redistribuição vertical dos elementos biogénicos (Almendros et al, 2000).

Durante a decomposição da manta morta, existem partes desta que vão ser lixiviadas e se vão infiltrar no solo mineral, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD). Em alguns estudos, a manta morta é considerada como a mais importante fonte de compostos orgânicos nos solos. Durante a decomposição desta, a superfície específica e a permeabilidade da manta morta vai aumentando, levando a um aumento da lixiviação dos compostos orgânicos dissolvidos. Por sua vez, o carbono orgânico que é dissolvido e devolvido aos solos, desempenha um importante papel na mineralização e estabilização do carbono nos solos (Dom & Kalbitz, 2005).

Segundo um estudo feito por Don and Kalbitz (2005), a lixiviação da manta morta é afectada pelo estado de decomposição da manta morta. Independentemente de a manta morta ser recente ou de o seu grau de degradação ser elevado, através do processo de lixiviação podem ser libertadas grandes quantidades de compostos orgânicos dissolvidos. Estas mesmas quantidades dependem das espécies de plantas que constituem a manta morta. Durante a decomposição da manta morta a acumulação de carbono no solo mineral vai aumentando, este facto verifica-se por exemplo para a manta morta constituída por espécies de coníferas, já que á medida que aumenta a degradação da manta morta, a libertação de compostos orgânicos também aumenta.

3.2.4 Parâmetros relevantes do processo de degradação

Um processo biológico, é influenciado por parâmetros que podem afectar directa ou indirectamente o desenvolvimento dos microrganismos que são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica.

Parâmetros físicos como a temperatura, a humidade e a presença de oxigénio, são aqueles que estão directamente ligados ao metabolismo dos microrganismos. Estando este último condicionado pelo arejamento e a porosidade livre que são facultadas à pilha. Uma monitorização e controle de parâmetros químicos como o pH da mistura, os nutrientes disponíveis e a razão ponderal C/N, é indispensável para criar condições necessárias ao desenvolvimento do processo no menor tempo possível e com a melhor taxa de biodegradação.

- *Temperatura*

Uma propriedade física como a temperatura é um importante factor, particularmente nos processos de degradação aeróbia. Quando o material a degradar possui boas

propriedades de isolamento, uma massa suficientemente grande deste mesmo material vai reter o calor libertado pela reacção biológica dos microrganismos aquando da decomposição, desenvolvendo assim temperaturas elevadas (Gotaas, 1956). A produção de calor é então indicativa da actividade biológica desse material e, por isso, indirectamente, do seu grau de decomposição. Depende no entanto de outros factores, tais como a) a velocidade a que a decomposição se processa, ou seja, da velocidade a que os microrganismos crescem e actuam, sendo que o crescimento dos microrganismos é condicionado pelo teor de humidade, arejamento e relação C/N da mistura dos materiais; b) a forma de acondicionamento do material (por exemplo, em pilha), e ainda c) a temperatura exterior à pilha e do auto-aquecimento do material (Brito, 2007).

Quando o acondicionamento do material favorece o seu auto-aquecimento, o processo degradativo é denominado, compostagem (processo que ocorre em condições controladas). É um processo onde é possível distinguir três fases: a) a fase hidrolítica, em que ocorre a hidrólise de macromoléculas através de enzimas extracelulares com formação de açúcares solúveis, aminoácidos e ácidos gordos; b) a fase termófila, em que ocorre a assimilação das formas solubilizadas, dando origem a um intenso fenómeno de metabolismo e crescimento biológico com formação de CO₂ e H₂O e libertação de calor; idealmente deve-se desenrolar 55 e 65 °C, no entanto pode atingir mais de 70 °C; c) a fase de maturação, em que ocorre a degradação da matéria orgânica residual, a começar pela celulose e a terminar na lenhina; as perdas de calor excedem a energia que é gerada, pelo que a temperatura decresce ao longo do tempo (Matos e Pereira, 2008). Antes ou aquando desta ultima fase, é muitas vezes designada uma fase de arrefecimento, aquando das perdas de calor.

Para controlar a temperatura da pilha, são feitos revolvimentos periódicos. A temperatura aquando do revolvimento deverá descer, podendo posteriormente voltar a crescer caso recomecem as reacções aeróbias na matéria orgânica que se encontrava em zonas de anaerobiose no interior da pilha antes de esta ser revolvida, e que por isso está ainda por degradar. Quando não se revira a pilha, algum azoto é conservado (Brito, 2007), que quando em excesso pode ser um factor limitante ao crescimento dos microrganismos.

- *Humidade*

A decomposição aeróbia pode ser processada com um teor de humidade entre os 30 e os 100 %, se for garantido um arejamento adequado. Na prática, e em processos de degradação aeróbia, um elevado teor de humidade deve ser evitado devido ao facto da água passar a ocupar os espaços livre entre as partículas, diminuindo o teor de oxigénio disponível, criando por isso condições para o desenvolvimento de um processo

anaeróbio. Por outro lado, um teor de humidade muito baixo condiciona o crescimento dos microrganismos, inibindo consequentemente a sua actividade (Gotaas, 1956).

O teor de humidade considerado e indicado para os processos aeróbios é de 50 a 60%. Abaixo de 35-40% de humidade, a decomposição da matéria orgânica é fortemente reduzida (Brito, 2007). O limite máximo para o teor de humidade satisfatório, vai depender do material usado. Se o material contém uma quantidade considerável de material fibroso, o teor máximo de humidade pode ser mais alargado, sem destruir a qualidade estrutural e sem levar o material à compactação e colmatação, impedindo deste modo a existência de ar suficiente nos interstícios. No entanto, se estivermos perante um teor de humidade de 70 %, e se o material a usar contém quantidades consideráveis de papel e lixo, ou se é granular tal como a cinza e o solo, (materiais que têm uma estrutura frágil quando perante um elevado teor em água), há uma maior dificuldade em manter as condições aeróbias pretendidas (Gotaas, 1956), havendo portanto produção de maus odores em zonas de anaerobiose localizadas no interior da pilha, para além de se poder verificar a lixiviação de nutrientes.

O teste da esponja é um teste expedito que consiste em pegar numa mão cheia de composto e apertar, não devendo escorrer água (pode pingar algumas gotas), mas apenas a mão ficar humedecida. Idealmente a pilha deve encontrar-se à capacidade de campo⁶ (Brito, 2007).

- Abundância de Oxigénio

A circulação de ar através da massa em degradação serve para manter as condições de aerobiose, já que favorece a oxigenação, a secagem e o arrefecimento do material no seu interior. Isto é, fornece o oxigénio para a actividade biológica, remove humidade da massa em compostagem, e remove calor diminuindo a temperatura da massa em compostagem. O oxigénio é necessário para os microrganismos obterem energia resultante da oxidação do carbono orgânico. O qual, posteriormente, liberta-se como carbono inorgânico, na forma de dióxido de carbono. A falta de oxigénio causa o ambiente redutor, do qual resultam compostos incompletamente oxidados (Brito, 2007).

⁶ Capacidade de campo - parâmetro que mede a capacidade de um solo para reter a água; teor de humidade que permanece num determinado solo após um longo período de drenagem gravitacional, sem suprimento de água na superfície do terreno. (Fonte: Confragi, 2002)

Diferentes técnicas de arejamento têm vindo a ser usadas com vários graus de sucesso. O remeximento manual do composto em pilhas, é o mais comumente usado pelos pequenos agricultores. Já o remeximento mecânico é mais económico em grande escala, ou seja, para instalações municipais. O aspecto mais importante a ter em conta no remeximento do composto, além do arejamento, é o de assegurar que o material do fundo da pilha é colocado no centro desta, onde é submetido a temperaturas mais altas (Gotaas, 1956).

A concentração de oxigénio no interior da massa em compostagem deve manter-se acima de 5 %, mas não ultrapassar os 15 %, para evitar perdas de calor (Matos e Pereira, 2008). Quando o oxigénio desce dos 5%, criam-se zonas de anaerobiose. No entanto, se a actividade anaeróbia não for excessiva, a pilha de compostagem funcionará como um filtro que impedirá a libertação dos gases com maus odores que posteriormente serão degradados no seu interior. Se a actividade anaeróbia for intensa, resultarão cheiros desagradáveis que não devem acontecer se o processo de compostagem for bem conduzido (Brito, 2007).

Os maus odores provêm de vários compostos orgânicos incompletamente oxidados, designadamente, ácidos gordos voláteis de baixo peso molecular (acético, propiónico, butírico), compostos de enxofre, como o ácido sulfídrico, compostos aromáticos, e aminas. O amoníaco é, no entanto, o composto que mais contribui, quer em aerobiose quer em anaerobiose para os odores desagradáveis (Brito, 2007).

Verifica-se que mesmo durante o período de maior actividade biológica (térmofilo), o caudal de ar necessário para o controlo da temperatura (arrefecimento) é bastante superior ao necessário para a oxidação microbiológica; assim, desde que esteja assegurado o controlo da temperatura, está também assegurado automaticamente o fornecimento de O₂ à respiração microbiológica (Matos e Pereira, 2008).

- Porosidade

A matriz em compostagem é uma aglomeração de partículas sólidas, de maiores ou menores dimensões, que contêm nos interstícios quantidades variáveis de água líquida e ar (vazios). Quando os vazios estão completamente preenchidos com água, o material apresenta um comportamento plástico, isto é comporta-se como uma lama. Nestas circunstâncias, a transferência de oxigénio é extremamente restrita e a compostagem é impraticável na ausência de agitação ou revolvimento constante. Para evitar este problema, é essencial manter espaços vazios (com ar) abertos, o que é difícil de manter quando a humidade é elevada e o material apresenta pouco material estrutural (Matos e Pereira, 2008).

- Razão C/N

Para manter o sistema biológico a funcionar em condições, o meio deve proporcionar, para além das fontes de carbono, energia e oxigénio, certos nutrientes tais como azoto, fósforo, o cálcio, o magnésio, o potássio, entre outros.

Dos muitos nutrientes que os microrganismos necessitam para proceder à degradação, o carbono e o azoto são os mais importantes.

O carbono para além de fonte de energia para a actividade microbiana, representa aproximadamente metade da massa das células microbianas. O azoto é essencial para a composição das proteínas, e estas, representam aproximadamente metade da biomassa microbiana, logo, o rápido crescimento dos microrganismos depende da disponibilidade de azoto (Brito, 2007).

O azoto nos materiais orgânicos encontra-se principalmente na forma orgânica. Na fracção mineral o azoto encontra-se principalmente como azoto amoniacal. Se existir em excesso, e os microrganismos não o conseguirem utilizar por falta de carbono disponível, o azoto pode acumular e perder-se por volatilização ou por lixiviação.

Apesar da relação C/N = 30 ser desejável para o processo de compostagem, esta relação poderá variar em função das características específicas dos materiais utilizados para compostar, designadamente, a disponibilidade do carbono desses materiais para o ataque microbiano. Isto porque apesar de quase todo o azoto orgânico estar disponível para ser utilizado pelos microrganismos, o mesmo não se verifica relativamente ao carbono de determinados materiais, por se encontrar em formas resistentes à degradação biológica. Nos materiais com elevada quantidade de lenhina deve ser considerada uma relação C/N mais elevada para iniciar a compostagem. O mesmo acontece quando se utilizam caules de milho e palhas (note-se que uma relação inicial de C/N de 30 conduziria, nestes casos, a que parte do azoto não fosse utilizado por falta de carbono disponível). Por isso, a relação C/N da mistura a compostar tem que ser ajustada em função da disponibilidade do C e do N nos materiais (Brito, 2007).

Quando se degradam materiais lenhosos, folhas, ou outros materiais que possuem elevada relação C/N poderia adicionar-se azoto mineral para acertar esta relação, no entanto, e como o azoto mineral é muito mais rapidamente disponível do que o azoto orgânico, nem sempre se pode proceder desta forma. Este facto é acentuado quando se verifica uma temperatura ambiente baixa, o que leva a uma baixa na actividade microbiana de onde resulta uma baixa utilização do azoto disponível, e portanto, a sua potencial lixiviação (Brito, 2007).

Durante a compostagem metade ou mais de metade do volume da pilha será perdido com a decomposição dos materiais. Pelo menos metade do carbono da pilha é perdida principalmente na forma de dióxido de carbono. O azoto é perdido por volatilização do amoníaco e por lixiviação e desnitrificação dos nitratos. O carbono é perdido mais rapidamente que o azoto e, por isso, a relação C/N diminui durante a compostagem. As maiores perdas de azoto resultam da volatilização do amoníaco, principalmente quando se areja a pilha de compostagem. As perdas de azoto são, por isso, muito menores durante a decomposição anaeróbia dos materiais orgânicos (Brito, 2007).

- Nutrientes

Por definição, os nutrientes minerais desempenham funções específicas e essenciais no metabolismo das plantas. Dependendo da quantidade necessária ao crescimento da planta, podem ser classificados como *macronutrientes* e *micronutrientes*. Outra classificação pode ser ainda atribuída de acordo com as características físico-químicas dos nutrientes, os metais (potássio, cálcio, magnésio, zinco, cobre, molibdénio, níquel), ou não-metais (azoto, enxofre, fósforo, boro, cloro) (Marschner, 1995).

Os elementos minerais requeridos pelas plantas podem agrupar-se em macronutrientes (necessários em quantidades elevadas) e micronutrientes (necessários em pequenas quantidades). Como macronutrientes, e para além do carbono e do azoto, temos o fósforo (P), o potássio (K), o sódio (Na) e o magnésio (Mg), entre outros. São importantes já que permitem à planta desenvolver-se e crescer.

Os nutrientes essenciais para o metabolismo dos microrganismos encontram-se, geralmente, em grandes quantidades relativas nos materiais orgânicos originais utilizados na compostagem e, por isso, não limitam o processo de compostagem. O potássio é perdido por lixiviação, enquanto que o fósforo é conservado porque se encontra geralmente em compostos que não são lixiviados nem volatilizados (Brito, 2007).

- pH

O pH do substrato resultante pode ser indicativo do estado de degradação dos resíduos orgânicos. À medida que os fungos e as bactérias digerem a matéria orgânica, libertam-se ácidos que se acumulam e acidificam o meio. Este abaixamento do pH favorece o crescimento de fungos e a decomposição da celulose e da lenhina. Posteriormente estes ácidos são decompostos até serem completamente oxidados. Geralmente, e para processos de compostagem, o pH do condicionador resultante no final do processo encontra-se numa gama de valores de 6 a 8. Uma acidez ou alcalinidade excessivas, podem estragar as raízes das plantas, e inibir o crescimento e o desenvolvimento das

mesmas (Santos, 2007). Sabe-se que o intervalo de pH no qual se verifica o crescimento das plantas de um modo normal, é entre 5,5 e 8 (Brito, 2007).

Se existir escassez de oxigénio durante o processo o pH poderá descer a valores inferiores a 4,5 e limitar a actividade microbiana, retardando assim o processo de compostagem. Nestes casos deve-se remexer as pilhas para o pH voltar a subir. Valores baixos de pH são por isso indicativos de falta de maturação, ou à ocorrência de processos anaeróbios no interior da pilha em compostagem (Brito, 2007).

A adição de calcário, ou de outras substâncias alcalinizantes como as cinzas, pode ser prejudicial, já que o aumento de pH promove a volatilização do azoto na forma de amoníaco, diminuindo o azoto disponível para a nutrição das plantas, havendo no entanto o aparecimento dos odores desagradáveis (Brito, 2007).

É de notar ainda que existem condicionadores de solo que possuem um pH fora deste intervalo, e que mesmo assim podem ser aplicados no solo, devido por exemplo ao facto, de o pH do solo a que o condicionador se destina, ser um pH que necessita de ser corrigido (como é o caso dos solos portugueses - maioritariamente ácidos). Uma vez atingidos valores de pH mais favoráveis para as culturas, verifica-se um aumento do grau de produtividade dos solos, uma vez que intensifica a actividade microbiana e permite uma maior disponibilidade dos nutrientes minerais.

- Teste de respirometria - Índice de Respiração Dinâmica (DRI)

A respiração está directamente relacionada com a actividade metabólica da população de microrganismos. Os microrganismos respiram a taxas mais elevadas na presença de grandes quantidades de matéria orgânica biodisponível, enquanto que a taxa de respiração é mais lenta se este tipo de material é escasso. Nos processos de degradação microbiológica a actividade de respiração é um importante parâmetro para a monitorização do processo e determinação da estabilidade do material. Uma gama de protocolos respirométricos têm sido referidos baseando-se quer na produção de CO₂, quer no consumo de O₂ ou na libertação de calor. Os métodos mais comuns são aqueles baseados na captação de O₂. Os ensaios de respirometria são afectados por um número de parâmetros, incluindo a temperatura, humidade, e as condições de incubação e pré-incubação (Ferrer et al, 2005).

Os métodos baseados na monitorização do consumo de O₂ durante um processo de degradação, são melhores do que os que monitorizam a produção de CO₂, uma vez que o consumo de O₂ é directamente relacionado com a oxidação da matéria orgânica. Argumenta-se que nos casos onde se usa a produção de CO₂, a existência de oxidação da matéria orgânica que não está relacionada com os microrganismos, pode interferir na

medição estando por isso associado um erro aos resultados obtidos através deste método. O que não acontece com os métodos baseados no consumo de O₂ (Ferrer et al, 2005).

Este teste consiste em submeter o material que se encontra em reactores de 2-3 litros, a um caudal de arejamento, sendo determinado subsequentemente, o consumo de oxigénio, ou neste caso, a produção de dióxido de carbono. A medição da concentração de dióxido de carbono pode ser implementada através de: a) titrimetria após absorção em solução básica; b) análise por infravermelho - IR. O fornecimento de oxigénio suficiente é assegurado através de elevadas taxas de arejamento, para que mesmo materiais com uma elevada actividade microbiológica, possam ser estudados. No que diz respeito ao método DRI, uma maior quantidade de amostra (400g MS = matéria seca) é analisada para ter em conta possíveis heterogeneidades na amostra de material. A temperatura ambiente para o método DRI é de 35 °C, a fim de criar as mesmas condições que foram usadas para a medição do potencial de formação do gás. O tempo de duração do teste é de 4 dias, uma vez que a biodegradabilidade pode ser medida após este período de tempo através da actividade de respiração (Heerenklage et al, 2005).

Neste tipo de testes, podem ser ainda adicionados inoculantes ao material de teste que contenha uma elevada proporção de componentes facilmente biodegradáveis (1:1 (w/w)) por forma a neutralizar uma possível acidificação em materiais que apresentam uma elevada actividade biológica (Heerenklage et al, 2005).

- Teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso

É importante conseguir diferenciar entre o que é fitotoxicidade persistente, e os efeitos temporários da instabilidade, ou imaturidade, do resíduo. A instabilidade, ou imaturidade do resíduo podem produzir efeitos fitotóxicos, no entanto, estes mesmos efeitos também se podem verificar com resíduos estáveis, se substâncias como por exemplo os metais pesados, não tiverem sido removidas durante o processo de degradação (Cerveira, 2008).

Ao aplicar um resíduo no solo que contenha substâncias potencialmente tóxicas para as plantas (como os metais pesados), estas vão-se acumular nos tecidos das plantas, afectando o seu crescimento e desenvolvimento. Este facto permite que as plantas sejam usadas como bioindicadoras de substâncias potencialmente tóxicas.

Alterações nas condições ambientais devido à poluição química, podem ser detectadas nas plantas pela produção, acumulação e activação de compostos na forma de enzimas, em resposta ao stress ocasionado, e ainda pela redução na produção de matéria seca e redução no crescimento radicular. Por outro lado, plantas que estão expostas a

substâncias tóxicas, podem apresentar mudanças fisiológicas e bioquímicas como a actividade de peroxidase, respiração e teor de clorofila nas folhas (Cerveira, 2008).

No ensaio de vaso, são colocadas sementes em vasos com terra e resíduo (obtido com o processo de degradação), de modo a ser possível avaliar a sua tolerância a esse material e, desta forma, avaliar o seu efeito inibitório no crescimento da planta.

3.2.5 Acondicionamento das pilhas de biomassa do sub-coberto florestal

A pilha ao ar livre (ou *windrow*) colocada em contacto directo com o solo, ou numa área pavimentada, ou a pilha colocada numa cova rasa, são de longe os métodos mais amplamente usados para processos de decomposição aeróbia e maturação de resíduos. O uso e disposição exactos das pilhas depende das necessidades locais no que diz respeito ao equipamento para manipular os materiais, bem como os custos do trabalho, e as condições climáticas que se fazem sentir no local, tais como a temperatura, a chuva e o vento (Gotaas, 1956).

A forma e o tamanho da pilha de compostagem também influenciam a processo de degradação, designadamente pelo efeito que têm sobre o arejamento e a dissipação do calor da pilha. O tamanho ideal da pilha pode ser variável. O volume de 1,5 m x 1,5 m x 1,5 m poderá ser considerado bom para a generalidade dos materiais. Uma pilha muito baixa, não permite uma boa degradação dos resíduos, não conservando o calor gerado, pelo que em locais muito frios pode ser preferível pilhas mais altas que 1,5 m. Por outro lado, pilhas demasiado altas, com 2,5 m a 3 m, podem tornar-se demasiado quentes e inactivar os microrganismos responsáveis pela degradação, não esquecendo que podem ficar também muito compactas diminuindo o arejamento no seu interior (Brito, 2007). Para evitar que isto aconteça, há um revolvimento periódico da pilha, já que para além de dissipar o calor promove a renovação de oxigénio.

Pela Figura 8 é possível observar que uma pilha não é homogénea em termos de temperatura, humidades, entre outros parâmetros.

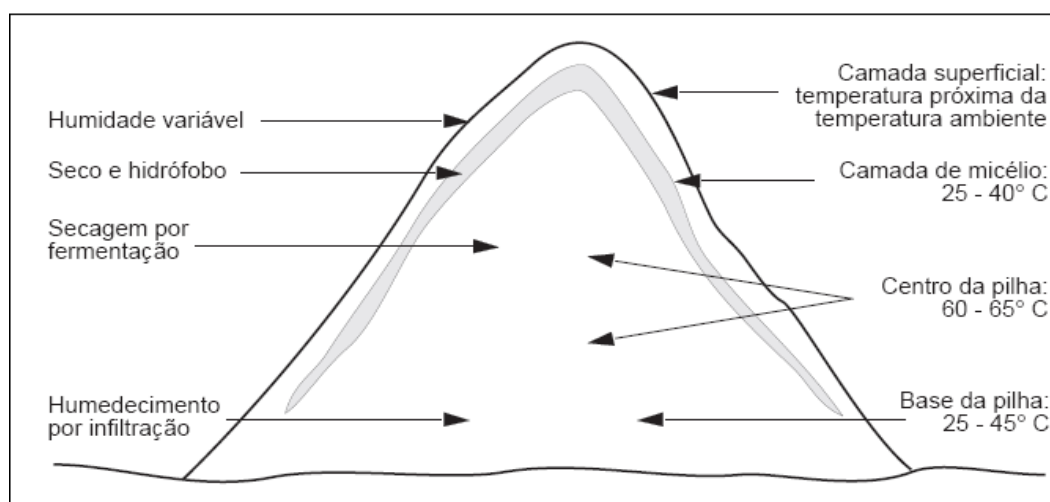


Figura 8 – Representação em corte de uma pilha de compostagem na fase de arrefecimento.
(Fonte: Santos, 2001)

3.2.6 Impacte ambiental do processo de degradação e da produção de um condicionador de solos

3.2.6.1 Introdução

O processo de degradação com a produção de um condicionador de solos apresenta inúmeras vantagens, e quando ocorre em condições favoráveis os resultados são bastante positivos. É um processo que pode ser realizado praticamente em qualquer local, desde que se tenham certos cuidados. Pode efectuar-se em pilhas expostas ao ar, embora a contentorização, ajude a manter a temperatura.

3.2.6.2 Impacte do processo de degradação aeróbio

Um processo de degradação aeróbia, apesar de ser um processo que interage directamente com o ambiente, assim como qualquer outra acção do homem, tem impactos no ambiente.

É um procedimento que permite uma valorização dos resíduos a baixo custo, sem grandes exigências de espaço ou grandes investimentos, e socialmente aceite. Em termos ambientais, representa uma solução eficaz para a componente orgânica, já que produz ainda um produto com aplicação na agricultura.

Os principais impactos produzidos estão associados à retirada da biomassa da floresta, e podem ser referidos: a) problemas de erosão dos solos, devido ao corte e ao arrastamento dos resíduos de biomassa; b) aumento dos sedimentos nos cursos de água; e c) diminuição dos nutrientes nos solos. No entanto, este último impacto pode ser atenuado com a realização do processo de degradação aeróbia na floresta, de onde foi

cortada a biomassa (como vai ser possível verificar mais à frente neste documento), para além de com a remoção da biomassa, haver ainda uma diminuição do risco de incêndio.

3.2.6.3 Normativos legais aplicáveis à aplicação do resíduo no solo

A aplicação no solo do material resultante de um processo de degradação, deve obedecer a critérios de qualidade definidos por documentos normativos próprios.

Os normativos existentes relativamente à aplicação no solo de condicionadores de origem antropogénica, são sujeitos a uma avaliação de qualidade sobre um conjunto de parâmetros mais alargado do que aqueles que foram analisados, nomeadamente, contaminantes físicos, contaminantes químicos (metais pesados e outros), e contaminantes biológicos (salmonelas, E.coli, propágulos). Normativos como o Decreto – Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro, cujo objectivo é estabelecer o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, a Proposta de Norma Técnica Sobre a Qualidade e Utilizações do Composto, e ainda a Decisão da Comissão de 3 de Novembro de 2006, que estabelece os critérios ecológicos e os respectivos requisitos de avaliação e verificação para a atribuição do rótulo ecológico comunitário aos correctivos de solo, são apenas documentos orientadores no que diz respeito aplicação desta tipologia de resíduos nos solos.

A degradação da biomassa do sub-coberto florestal, deverá conduzir a um material humificado que deverá respeitar critérios de qualidade compatíveis com os referidos nos documentos a cima. Contudo, não existem ainda documentos normativos referentes a resíduos obtidos através da degradação da biomassa do sub-coberto florestal, pelo que a avaliação da qualidade do resíduo neste trabalho vai ser efectuada por comparação dos resultados obtidos com a realização de dois testes: índice de respiração dinâmica (DRI), teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso, e com o cálculo da razão C/N.

3.2.6.4 Limitações à utilização/aplicação do resíduo produzido

Na aplicação de um condicionador de solo é necessário ter em consideração alguns aspectos. As características do condicionador e do solo onde se pretende fazer a aplicação, já que são características que condicionam a viabilidade, o tipo e a quantidade da aplicação. As características mais importantes a considerar são: características do solo, profundidade a que se encontram aquíferos e proximidade de zonas críticas.

As características do solo a considerar são: permeabilidade, profundidade e pH. Solos com elevada permeabilidade não são os mais indicados à aplicação de condicionadores de solo, uma vez que com a precipitação podem propiciar a contaminação de aquíferos existentes nas proximidades do local de aplicação. Pela mesma razão, a profundidade do

solo é um parâmetro importante. No que diz respeito ao pH, é de extrema relevância o seu controlo no resíduo para aplicação no solo, para que não se proceda à intensificação da acidificação dos solos. A profundidade a que se encontram aquíferos, assim como a proximidade de zonas ambientalmente sensíveis são parâmetros a ter em conta, uma vez que se pretende salvaguardar a saúde do Homem e dos animais.

Atendendo à composição lenhino-celulósica da biomassa florestal, é espectável que o resíduo resultante da degradação seja pobre em azoto, com uma elevada razão C/N causando por isso um consumo do azoto do solo.

O transporte do resíduo também pode ser um factor limitativo, pelo que a constituição das pilhas deve ser efectuada no local onde se pretende aplicar o resíduo.

A degradação de material na floresta, será responsável por emissões de CO₂, e no caso de ocorrerem condições de anaerobiose, resultarão emissões de gases com efeito de estufa, principalmente gás metano. As limitações ao uso do condicionador de solos prendem-se ainda com os aspectos da sua contaminação com metais e patogénicos.

4 Material e Métodos

A biomassa foi submetida a um processo natural de lixiviação pela água da chuva ao longo de vários meses (toda a estação das chuvas), sendo o lixiviado incorporado no solo.

Para a avaliação e monitorização desses efeitos, foram efectuadas amostragens de lixiviado e da biomassa que compunha as pilhas, com o objectivo da sua caracterização, através da análise de diferentes parâmetros. A Tabela 7 apresenta os parâmetros analisados e os métodos usados.

Tabela 7 – Parâmetros e técnicas de análise dos dois tipos de materiais.

Material	Parâmetro	Métodos de Análise	Norma
Caracterização da biomassa	Temperatura	Medição com um medidor TESTO, com termopar tipo K acoplado	
	CO ₂	Medição com um medidor MI70 da VAISALA e sistema de sucção	
	Dimensões	Fita métrica de 5 m	
	Massa total	Pesagem em balança digital	
	Humidade, H	Secagem do material ao ar livre, primeiramente, e depois em estufa a 105°C até peso constante	CEN/TS 14774-3
	Matéria Orgânica, MO	Incineração da amostra, em base seca e moída, a 550°C durante 5h	CEN/TS 14775
	pH	Mistura de 5g de amostra, em base tal e qual, em 0,5 L de água destilada, para a mistura inicial. Após 30min de agitação, procede-se à análise do sobrenadante por potenciometria com eléctrodo de vidro	
	Azoto Kjeldahl (NH ₃ + N _{org})	Sobre 0,2g de amostra em seca ao ar e moída (2mm). Quantificação do amoníaco pelo método do eléctrodo selectivo de amoníaco.	4500 N _{org} -B + 4500 NH ₃ D e Nota de Aplicação AN 86/87 Tecator
	Fósforo	Digestão com HNO ₃ + HF + H ₂ O ₂ seguida de determinação espectrofotométrica pelo método do ácido ascórbico.	Adaptação de CEN/TS 15290
	Cloro	Método do eléctrodo selectivo de Cl ⁻	

	Magnésio, Cálcio e Sódio	Espectrofotometria de absorção atómica	
	Potássio	Espectrofotometria de emissão atómica	
	Hemicelulose	Método Van Soest sobre $\pm 0,75\text{g}$ de amostra em base seca ao ar, moída com crivo de 0,7mm e extraída	
	Lenhina	Lenhina de Klason	T 264 om-88 + T 222 om-88
	Teste Respirometria	Método DRI – Índice de respiração dinâmica	
	Teste de fitotoxicidade	Ensaio de Vaso	
Caracterização do lixiviado	pH	Análise por potenciometria com recurso ao eléctrodo de vidro	
	Condutividade	Condutivímetro	
	Azoto Kjeldahl ($\text{NH}_3 + \text{N}_{\text{org}}$)	Sobre 25 mL de amostra Quantificação do amoníaco pelo método do eléctrodo selectivo de amoníaco.	4500 N_{org} .B + 4500 NH_3 D e Nota de Aplicação AN 86/87 Tecator
	CQO	Método do Refluxo Tritrimétrico	SM 5220 C
	Cloro	Método do eléctrodo selectivo de Cl^-	
	Magnésio, Cálcio e Sódio	Espectrofotometria de absorção atómica	
	Potássio	Espectrofotometria de emissão atómica	
	Fósforo	Digestão com $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ seguida de determinação espectrofotométrica pelo método do ácido ascórbico.	Adaptação de CEN/TS 15290

5 Metodologia de trabalho

Neste capítulo será apresentado todo o trabalho efectuado, quer no campo, quer no laboratório, com vista a avaliar todo o desenvolvimento do processo de degradação da biomassa de arbustos na floresta, bem como as características do condicionador de solo obtido.

Na secção 5.1 é descrito todo o trabalho efectuado no local onde foram formadas as pilhas, bem como o código usado para a identificação das amostras recolhidas e as metodologias de amostragem e de monitorização adoptadas. Na secção 5.2 são referidos quais os procedimentos realizados em laboratório aquando das análises às amostras de biomassa das pilhas, e de lixiviado resultante do processo de lixiviação.

5.1 Trabalho de campo

Para avaliar o processo de degradação da biomassa de arbustos na floresta, foi necessário escolher um local representativo da Região Litoral – Centro, onde foram constituídas as pilhas e recolhidas amostras à medida que decorria o processo de degradação, para em laboratório realizar as análises consideradas necessárias.

5.1.1 Caracterização do local em estudo

A área florestal escolhida para a caracterização da densidade, constituição das pilhas de biomassa florestal e posterior recolha de amostras, é uma área florestal característica da Região Litoral - Centro, e apresenta povoamentos de Pinheiros - bravos (*Pinus pinaster*), de Eucaliptos (*Eucalyptus* spp.) e de Acácias (*Acacia ongífolia*). Sendo que também foi tido em conta o facto de ser um pinhal plantado com o objectivo de fixar o solo arenoso, característico da vila de Vilamar, e da zona de Mira.

Os dois pontos de amostragem estavam localizados nas coordenadas que se apresentam na Tabela 8:

Tabela 8 – Localização dos pontos de amostragem escolhidos.

Nº ponto	Espécies dominantes	Coordenadas UTM	
		Norte	Este
1	<i>Ulex europaeus</i> (tojo), <i>Erica arborea</i> (urze)	4474 800	528 700
2	<i>Rubus</i> spp. (silva), <i>Cistus salvifolius</i> (esteva), <i>Acacia ongífolia</i> (acácia)	4473 000	529 200

5.1.2 Acondicionamento das pilhas de biomassa do sub-coberto florestal

Neste trabalho, foram constituídas 4 pilhas de biomassa, sendo 2 dessas pilhas compostas por material destrozado e as restantes por material inteiro.

No que diz respeito á disposição das pilhas, cada pilha foi formada em contacto directo com o solo da área florestal de onde foi recolhida a biomassa de arbustos que constitui as pilhas, sendo no entanto cobertas por alguns ramos de acácia (*Acacia longifolia*) ocupando um volume que variou entre 1 m³ e 1,5 m³, como é possível verificar pela Figura 9.



Figura 9 – Disposição das pilhas no solo do local de estudo.

No que diz respeito à monitorização das mesmas, e no início do processo de degradação, a monitorização foi efectuada com um intervalo médio de quinze dias. Após este período inicial, o intervalo médio de tempo entre amostragens, aumentou para trinta dias (aproximadamente), sendo monitorizados parâmetros como o CO₂, a temperatura e as dimensões da pilha, de acordo com uma metodologia de monitorização específica, que foi estabelecida na secção 5.1.6 deste trabalho.

5.1.3 Estabelecimento de um código para identificação das amostras recolhidas

A criação de um código torna mais fácil e clara a identificação das amostras usadas para as análises. Estabeleceu-se portanto uma nomenclatura tendo em conta o tipo de amostra, a espécie analisada, a fracção da planta e a pilha de onde foi recolhida, como se pode ver na Tabela 9.

É ainda adicionado um algarismo para que se possam diferenciar as diferentes datas de amostragem da biomassa e do lixiviado.

Tabela 9 – Codificação das amostras e respectiva nomenclatura.

	Nomenclatura	Descrição
Tipo de amostra	Letra “B” maiúscula	Amostras de biomassa
	Letra “L” maiúscula	Amostras de lixiviado
Espécie analisada	Letra “U” maiúscula	Amostras de Urze
	Letra “A” maiúscula	Amostras de Acácia
	Letra “S” maiúscula	Amostras de Silva
	Letra “E” maiúscula	Amostras de Esteva
	Letra “T” maiúscula	Amostras de Tojo
	Letra “P” maiúscula	Amostras de Pinheiro
	Letra “W” maiúscula	Amostras de Paus
	Letra “C” maiúscula	Amostras de Caruma
Fracção da planta	Letra “V” maiúscula	Fracção verde da planta
	Letra “C” maiúscula	Fracção castanha da planta
Designação das pilhas	Letra “I” maiúscula	Amostras retiradas das pilhas inteiras
	Letra “D” maiúscula	Amostras retiradas das pilhas destroçadas
	Letra “i” minúscula	Corte para a pilha de Tojo inteiro
	Letra “ii” minúscula	Corte para a pilha de Tojo destroçado
	Letra “iii” minúscula	Corte para a pilha de Silvado Inteiro
	Letra “vi” minúscula	Corte para a pilha de Silvado destroçado

5.1.4 Metodologias de amostragem

A amostragem é sem dúvida um dos pontos mais importantes a ter em conta na realização de um projecto deste tipo, já que dela vai depender e muito a obtenção, ou não, de bons resultados.

- *Caracterização dos pontos de amostragem por espécies*

No presente trabalho, a amostragem foi realizada usando uma metodologia de amostragem ao longo de quadrados.

Foram escolhidos dois pontos de amostragem (todos referentes à mesma zona de amostragem). No primeiro ponto, o mato era constituído predominantemente por *Ulex*

europaeus L. (tojo), no segundo ponto, abundava uma espécie de mato denominada por *Rubus spp.* (silvas).

Em ambos os pontos foram delimitados quadrados de 4x4m, com o auxílio da fita métrica e de um fio, preso a estacas de forma a delimitar a área de corte e recolha da vegetação. Depois de definida a área de amostragem, efectuou-se a recolha de todas as espécies de plantas que se encontravam dentro do quadrado, com uma tesoura de poda junto à base do caule, assim como a recolha de ramos, cascas (principalmente de eucalipto) e agulhas (que constituíam a caruma). Ainda no local de amostragem, as amostras recolhidas foram identificadas, separadas por espécies, pesadas e colocadas dentro de um saco de plástico após serem abatidas, para que não ocorressem perdas de humidade.

Durante a amostragem no terreno, foram identificados arbustos como o tojo (*Ulex*), urze (*Erica*) e esteva (*Cistus*), fetos (*Pteridium*), silvas (*Rubus*), acácias (*Acacia*), pinheiros (*Pinus*) nascediços, cascas e ramos de eucalipto (*Eucalyptus*), bem como folhas (agulhas), ramos e pinhas dos pinheiros.

Para avaliar o desenvolvimento do processo de degradação procedeu-se à amostragem periódica do material que se vai desenvolvendo nas pilhas destroçadas, assim como do lixiviado que se forma.

- *Formação das pilhas*

Relativamente às pilhas, estas foram constituídas apenas pela biomassa característica dos dois primeiros locais, e foram colocadas no terreno onde foi delimitado o segundo quadrado, ficando sujeitas às condições atmosféricas (lixiviação por parte da chuva, temperatura ambiente, etc). Constituíram-se pilhas com o material tal como foi recolhido (com o auxílio de uma roçadora), e com o material semi-destroçado após a recolha.

Com o material representativo de cada local amostrado, foram então formados estes tipos de pilhas.

- *Caracterização das espécies*

O processo de recolha de amostras das espécies foi o mesmo quer para o início do processo, quer no acompanhamento do mesmo:

a) Após a caracterização das espécies existentes no local de amostragem, e aquando da formação das pilhas, foi recolhida uma planta inteira de cada espécie;

b) Após a formação das pilhas e ao longo do tempo, foi recolhida igualmente uma planta inteira de cada espécie, mas apenas das pilhas que foram constituídas por material inteiro (não destroçado).

- *Monitorização do material que compõe as pilhas destróçadas*

- a) Aquando da formação das pilhas, e para a primeira amostragem, o material recolhido representava uma pequena fracção da pilha, tendo sido recolhido aleatoriamente;
- b) Após a formação das mesmas, o material foi recolhido no meio da pilha com recurso a um pequeno quadrado de metal e à tesoura de poda. A abertura resultante da recolha da amostra, foi preenchida com material da própria pilha, de acordo com o esquematizado na Figura 10.

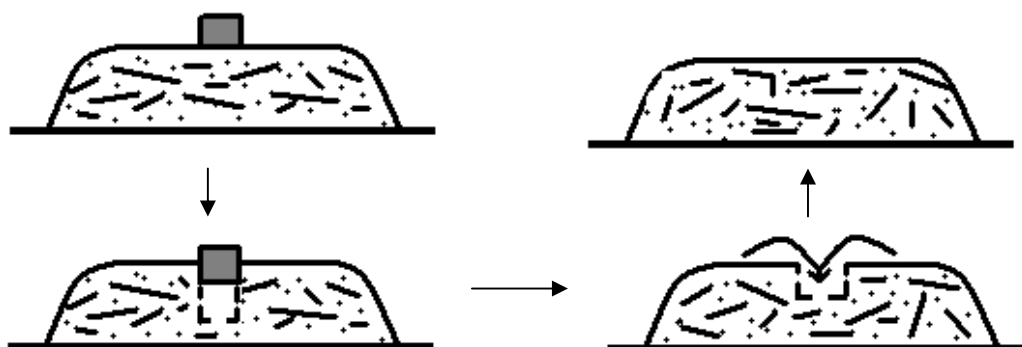


Figura 10 – Metodologia de amostragem nas pilhas destróçadas.

Foram realizadas sete amostragens de biomassa das pilhas. No início do processo de degradação, as amostragens foram mais regulares, havendo um intervalo de tempo médio de aproximadamente quinze dias entre amostragens. Após este período inicial, o intervalo de tempo médio entre amostragens aumentou para aproximadamente trinta dias. A Tabela 10 apresenta os momentos dessas amostragens.

Tabela 10 – Amostragem de biomassa das pilhas.

Amostragem	Data	Observações
1	08-11-2008	Início do processo de degradação, $t = 0$ dias
2	21-11-2008	$t = 13$ dias
3	10-12-2008	$t = 32$ dias
4	09-01-2009	$t = 62$ dias
5	13-02-2009	$t = 97$ dias
6	20-03-2009	$t = 132$ dias
7	16-04-2009	$t = 159$ dias

Relativamente à quantidade de amostra recolhida, e apesar de se ter em conta o número de análises a realizar e a humidade que se iria perder com o processo de secagem, foi

recolhida uma quantidade significativa de amostra de biomassa, não havendo no entanto um valor pré-definido.

- *Monitorização do lixiviado*

As pilhas de biomassa expostas à precipitação e temperatura ambiente no local de estudo, gerou um lixiviado natural. Este lixiviado resulta da água da chuva que atravessou a pilha, arrastando alguns dos seus constituintes.

A recolha do lixiviado foi iniciada umas semanas após o início do processo, uma vez que após este período de tempo, já tinham ocorrido as primeiras chuvas, assim como alguma degradação do material.

a) Colocou-se uma caixa de plástico com capacidade para 2L de amostra, no interior das pilhas, na sua base e no meio. A caixa era coberta com uma rede de forma a evitar que a biomassa, fungos e outros seres vivos entrassem dentro da caixa. Um tronco de pinheiro foi colocado por cima da caixa, por forma a identificar e facilitar a recolha do lixiviado no interior da pilha de biomassa;

b) A recolha de amostras de lixiviado foi efectuada em quatro amostragens, em data imediatamente a seguir a períodos de considerável precipitação, conforme apresentado na Tabela 11. A água da chuva, que funciona como controlo às amostras de lixiviado, foi recolhida uma única vez, do pluviómetro que se encontrava no quintal de uma habitação próxima da área de estudo.

Tabela 11 – Períodos de amostragem de lixiviado nas pilhas.

Amostragem	Data	Evento	Duração [dias]
1ª	21-11-2008	Montagem do dispositivo na pilha	19
	10-12-2008	Recolha do lixiviado	
2ª	09-01-2009	Montagem do dispositivo na pilha	21
	30-01-2009	Recolha do lixiviado	
3ª	05-03-2009	Montagem do dispositivo na pilha	15
	20-03-2009	Recolha do lixiviado	
4ª	20-03-2009	Montagem do dispositivo na pilha	27
	16-04-2009	Recolha do lixiviado	

c) A recolha e armazenamento das amostras de lixiviado e água da chuva, foi efectuada em frascos de plástico de 1L (litro) previamente lavados com HCl (1:1) e com água destilada em abundância. A preservação das amostras foi feita por adição de 1mL de

H₂SO₄ ou 1mL de HNO₃, dependendo se a amostra fosse para as determinações do Azoto, CQO e Fósforo, ou para a determinação dos metais, respectivamente.

A Tabela 12 descreve as quantidades de amostra de lixiviado e água da chuva recolhida nos respectivos períodos de amostragem.

Tabela 12 – Volumes de amostras de lixiviado recolhidos.

Amostragem	Referência da amostra	Volume recolhido [L]	Observações
1 ^a	Li_1	2	-
	Lii_1	1	
	Liii_1	1	
2 ^a	Li_2	>2	Apenas foi armazenado 1L de amostra para cada uma das pilhas.
	Lii_2	>2	
	Liii_2	>2	
3 ^a	Li_3	0,1	Com este volume de amostra apenas foi efectuada a medição do pH e da condutividade.
	Lii_3	0,1	
	Liii_3	0,1	
4 ^a	Li_4	1	-
	Lii_4	0,25	
	Liii_4	0,5	

Não foi efectuada recolha de lixiviado da pilha IV (referente à pilha de silvado destruído) visto que, a pilha era mais pequena quando comparada com as outras, isto é, apresentava reduzida altura e diâmetro, muito compacta e com elevada densidade. Por conseguinte, a introdução da caixa para a recolha de lixiviado poderia desmanchar a pilha e prejudicar o processo de degradação em curso.

5.1.5 Monitorização das variáveis ambientais

Visto as pilhas terem sido dispostas num local a descoberto, ficando sujeitas às condições atmosféricas, houve a necessidade de monitorizar os parâmetros ambientais que influenciam o processo de degradação, a fim de perceber qual a sua importância no desenvolvimento do processo.

Para o estabelecimento do período de medição foi tido em conta a disponibilidade e ajuda por parte do professor Luís Tarelho, sendo as medições efectuadas de sete em sete dias (aproximadamente).

- Temperatura

Este parâmetro foi monitorizado manualmente recorrendo a um medidor TESTO com um termopar Tipo K acoplado, colocando o sensor durante uns minutos, suspenso e em contacto com o ar atmosférico.

- Precipitação

Este parâmetro foi monitorizado manualmente, recorrendo a um pluviómetro manual e a uma proveta graduada.

O pluviómetro manual foi colocado na localidade de Vilamar, num local próximo do local onde foram dispostas as pilhas. O pluviómetro tem 12 cm de diâmetro (D) e uma área superficial de 112 cm², e possui um reservatório de plástico com uma capacidade de cerca de 2 L. A precipitação (P_n [mm]) é calculada através da relação entre o diâmetro do pluviómetro (D[cm]) e o volume de água recolhido no frasco (V [mL]) e é dada pela seguinte equação:

$$P_n [mm] = \frac{V \times 10}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad \text{Equação 1}$$

5.1.6 Monitorização das variáveis nas pilhas

Como já foi referido na secção anterior (5.1.5), existem certos parâmetros que necessitam ser monitorizados, por forma a ser possível avaliar qual o desempenho dos microrganismos durante o processo, e com isso determinar a viabilidade do mesmo perante um dado material e determinadas circunstâncias.

Para o estabelecimento do período de medição foi tido em conta a disponibilidade dos professores orientadores deste trabalho, sendo as medições efectuadas com um intervalo médio de trinta dias (aproximadamente).

- Temperatura

Foi um parâmetro monitorizado manualmente, colocando o sensor durante uns minutos em contacto com a pilha, em diferentes pontos, de acordo com o esquema da Figura 11.

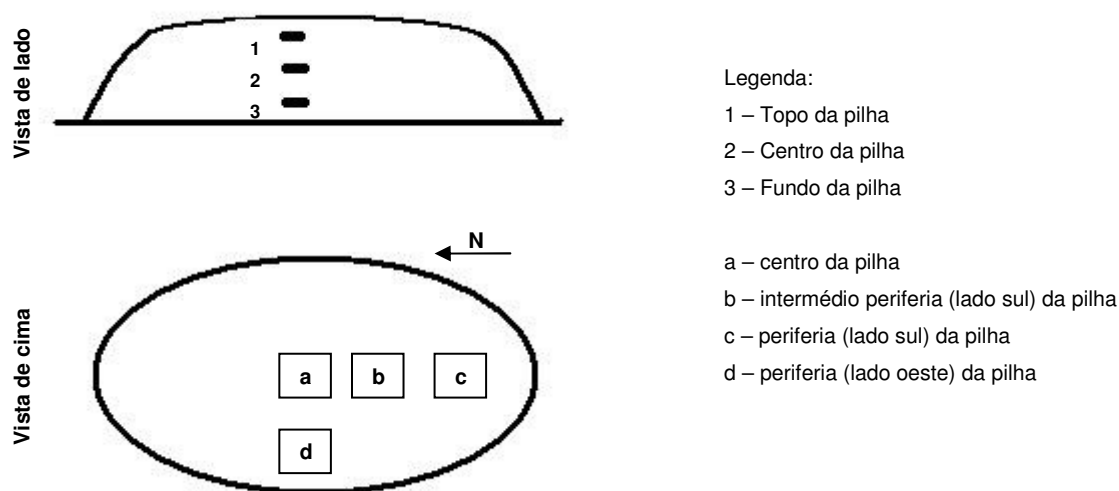


Figura 11 – Esquema de monitorização da temperatura na pilha de biomassa.

- CO_2

A medição do teor em CO_2 na fase gasosa da matriz porosa da pilha, foi efectuada manualmente, com recurso a um medidor MI70 da VAISALA e sistema de sucção, sendo as medições efectuadas colocando a sonda nos diferentes pontos da pilha, conforme o esquema da Figura 11.

- Dimensões das pilhas

É um parâmetro que permite avaliar de alguma forma o processo, uma vez que á medida que a pilha vai diminuindo as suas dimensões, significa que vai havendo degradação e/ou compactação do material.

A medição da altura foi realizada com o auxílio de uma vara de madeira e de uma fita métrica, colocando a vara no topo da pilha e na horizontal relativamente à pilha (Figura 12).

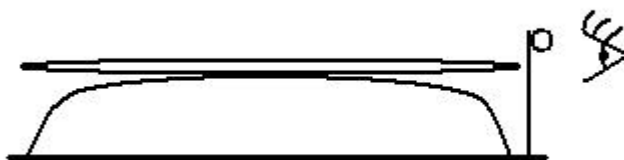


Figura 12 – Esquema de monitorização da altura da pilha.

5.2 Laboratório

Como já foi referido na secção 5.1, em laboratório foram efectuadas todas as análises consideradas necessárias às amostras recolhidas do material que constituía as pilhas na floresta.

5.2.1 Amostras de biomassa

- Determinação da densidade do material

A densidade do material que compõe as pilhas foi estimada tendo por base um saco com um volume de $0,212 \text{ m}^3$, pelo que a densidade do material assume os seguintes valores (Tabela 13):

Tabela 13 – Densidades do material que compunha as pilhas.

Tipo de material	Peso [kg]	ρ [kg.m^{-3}]
Tojo inteiro	-	NA*
Tojo destroçado	8,550	40,4
Silvado inteiro	6,250	29,5
Silvado destroçado	16,000	75,6

*NA – Não aplicável, devido às dimensões da espécie de planta predominante na pilha (*Ulex europaeus* L.).

- Preparação das amostras

Com o intuito de conseguir atingir o objectivo pretendido, e de acordo com os procedimentos previstos (tendo por base as normas CEN/TS), procedeu-se à recolha de amostras representativas das várias espécies existentes no local em estudo: tojo, urze, estevas, silvas, acácias, pinheiro. Após esta recolha, procedeu-se ao pré-tratamento das amostras, segundo a norma CEN/TS 14780:

a) Inicialmente dividiram-se as plantas em partes castanhas e partes verdes, para se poder distinguir, durante as análises, o efeito da lixiviação em cada uma das fracções da planta. Definiu-se como fracção verde, a parte das plantas com diâmetro inferior a 4 mm e como fracção castanha, a parte com diâmetro igual ou superior a 4mm.

b) Com o auxílio de uma tesoura de poda, prosseguiu-se com o corte das plantas, tendo em vista a redução das amostras a parcelas inferiores a 20 mm de comprimento. Seguidamente promoveu-se o processo de secagem natural.

c) De seguida, reduziu-se o tamanho das parcelas anteriores, com recurso a um moinho de martelos com um crivo de 2 mm.

d) No fim de cada moagem, e após um período de arrefecimento (cerca de 15 minutos), o material triturado foi colocado em recipientes de alumínio, devidamente identificados com o código da amostra.

Com este pré-tratamento pretende-se garantir a homogeneidade das amostras, uma vez que estas são compostas por diferentes partes, como caules, ramos, folhas, espinhos, agulhas, entre outros.

- Determinação do peso seco ao ar

A secagem é a operação, pela qual é reduzido o teor de humidade contida nos diversos materiais, em graus variáveis, dependentes dos processos utilizados e da sua duração no tempo. Na madeira parte da humidade encontra-se retida entre as fibras (canais condutores), só podendo migrar para a superfície por difusão. Como a difusão é lenta, a madeira pode estar seca à superfície e húmida no interior (Matos, 2007).

O teor de humidade das diferentes amostragens tem de ser tido em conta, por vários aspectos. Para além de se pretender determinar a variação da massa seca e a evolução do processo de secagem das amostras, estas necessitam de estar secas para poderem ser trituradas, e ainda para poderem ser armazenadas sem que as suas propriedades se alterem.

A secagem das amostras foi por isso feita em duas partes: uma pré-secagem ao ar, e uma secagem com o auxílio da estufa.

O teor de humidade da biomassa seca ao ar é dada pelas expressões usadas na Equação 2 em base tal e qual, e na Equação 3 em base seca.

$$w_{W,sa} = \frac{P_o - P_i}{P_o} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde,

P_o – massa amostra húmida

P_i – massa amostra seca ao ar

$$W_{W,sa} = \frac{w_{W,sa}}{1 - w_{W,sa}} \quad \text{Equação 3.}$$

Onde,

$w_{W,sa}$ – fracção de água perdida na secagem ao ar

- Determinação do peso seco a 105 °C

Após ter sido calculada a massa de água perdida durante a secagem ao ar, é necessário calcular a massa de água que ainda permanece nas amostras, à qual se designou como sendo uma água residual, que se obtém pela Equação 4 em base tal e qual, e pela Equação 5 em base seca.

$$w_{W,residual} = \frac{P_{sa} - P_f}{P_{sa}} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde,

P_{sa} – peso da amostra antes da estufa

P_f – peso da amostra após a estufa

$$W_{W,residual} = \frac{w_{W,residual}}{1 - w_{W,residual}} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde,

$w_{W,residual}$ – fracção de água perdida pela secagem na estufa

A secagem da biomassa a 105 °C, com recurso a uma estufa, permite a remoção da totalidade de água presente nas amostras, permitindo assim a determinação da humidade total em base seca, pela Equação 6, e do teor de humidade total em base tal e qual, calculado pela Equação 7.

$$W_W = \left(\frac{W_{W,sa}}{1 - w_{W,residual}} \right) + W_{W,residual} \quad \text{Equação 6.}$$

$$w_W = \left(\frac{W_{W,btq}}{1 + W_{W,btq}} \right) \quad \text{Equação 7.}$$

Para a sua determinação foi utilizado o procedimento tendo por base na norma CEN/TS 14774-1, descrita na secção 1 do Anexo A.

- Determinação do teor de cinzas a 550 °C

O teor em cinza é uma medida aproximada (ou estimativa) do teor mineral e de outras substâncias inorgânicas na madeira.

O procedimento (descrito na secção 2 do Anexo A) para a determinação do teor de cinzas (A_d [%]) foi realizado com base na norma CEN/TS 14775. Esta determinação permite saber qual a massa de matéria orgânica (MO) que constitui a amostra. Para a determinação, as amostras previamente secas na estufa e pesadas, foram colocadas

numa mufla e aquecidas uniformemente até aos 250 °C durante 50 minutos, permanecendo a esta temperatura durante cerca de 60 minutos, para permitir a volatilização das amostras de biomassa antes da ignição destas. De seguida continuou-se a aumentar uniformemente a temperatura até aos 550 °C durante 60 minutos, sendo mantida a esta temperatura durante 120 minutos. As amostras incineradas, depois de terem arrefecido até à temperatura ambiente foram pesadas de modo a se obter o seu teor em cinzas, de acordo com a Equação 8.

$$A_d = \frac{m_{amostra} \text{ após mufla}}{m_{amostra} \text{ bs}} \times 100 \quad \text{Equação 8.}$$

Com este valor é possível calcular a fracção mássica de cinza na amostra seca (Equação 9):

$$w_{Z,R} \left[\frac{g \text{ cinza}}{g \text{ amostra bs}} \right] = \frac{A_d}{100} \quad \text{Equação 9.}$$

No entanto, e indo de encontro a um dos objectivos deste trabalho (produção de um condicionador de solo), é possível determinar a partir da fracção mássica de cinzas, a fracção mássica de matéria orgânica (MO) presente nas amostras secas (bs) (Equação 10).

$$w_{MO,R} \left[\frac{g \text{ MO}}{g \text{ amostra bs}} \right] = 1 - w_{Z,R} \left[\frac{g \text{ cinza}}{g \text{ amostra bs}} \right] \quad \text{Equação 10.}$$

A fracção de MO convertida é calculada através da fracção mássica de MO e da Equação 11, considerando que a massa de cinzas é conservativa ao longo da degradação microbiológica.

$$\% MO_{convertida} = \frac{w_{MO,R(t=0)} - w_{MO,R(t=t)}}{(1 - w_{MO,R(t=t)}) \times w_{MO,R(t=0)}} \quad \text{Equação 11.}$$

- pH

Como já foi referido na secção 3.2.4, o pH do substrato resultante do processo de degradação, pode ser indicativo do estado de degradação dos resíduos orgânicos, pelo que para a biomassa efectuou-se a medição em três amostragens distintas: 1ª, 3ª e 5ª amostragens.

- Nutrientes

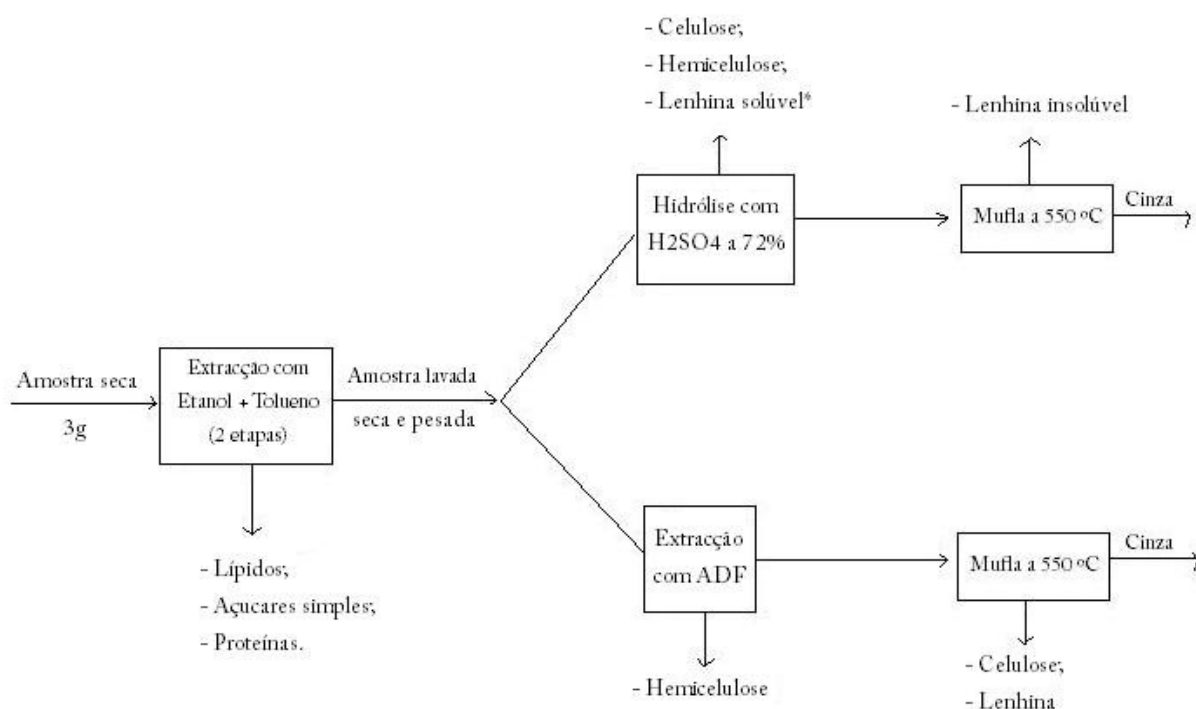
Os elementos essenciais das plantas incluem o fósforo (P), potássio (K), azoto (N), enxofre (S), cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganésio (Mn), cobre (Cu), zinco

(Zn), boro (B), molibdénio (Mo), sódio (Na) e cloro (Cl). No entanto, e neste estudo os elementos de constituição analisados na biomassa e no lixiviado foram o N e o P, e os elementos solúveis o Cl^- , Mg, Ca, Na e K. Os elementos solúveis para a biomassa e lixiviado foram analisados no projecto de investigação que decorreu em paralelo e cujo objectivo é o de “Avaliar o envelhecimento sobre as características da biomassa de arbustos da floresta para utilização como bio-combustível”. As análises realizadas têm como objectivo verificar o efeito da lixiviação na biomassa e nos solos, uma vez que o lixiviado resultante do processo de lixiviação fica retido no solo. O procedimento e métodos usados estão descritos no ponto 4 do Anexo A.

- Fibras

Como já foi referido na secção 2.2, a biomassa florestal é constituída por água, cinzas, extractáveis (lípidos, proteínas, açúcares simples, amido), e ainda a celulose, a hemicelulose e a lenhina (solúvel e insolúvel).

O procedimento (descrito no ponto 3 do Anexo A) para a determinação da composição química da biomassa foi realizado através da conjugação de vários procedimentos combinados como, é possível verificar pelo esquema da Figura 13.



* É determinada por espectrofotometria.

Figura 13 – Esquema representativo do procedimento seguido para a determinação dos extractáveis e das fibras (celulose, hemicelulose e lenhina).

A determinação das diferentes percentagens de extractáveis (E), lenhina (L), hemicelulose (H) e celulose (C) existentes nas amostras, foi efectuada segundo as equações 12, 15, 16 e 17, respectivamente.

$$\% E = \frac{m_{ext1} + m_{ext2}}{m_{amostra i}} \times 100 \quad \text{Equação 12.}$$

Onde:

- m_{ext1} – massa extraída com a mistura etanol + tolueno (1:2);
- m_{ext2} – massa extraída com etanol a 95 %;
- $m_{amostra i}$ – massa de amostra seca ($\pm 3g$).

$$\% L_{insolúvel} = \frac{m_{amostra1} - m_{amostra2}}{m_{amostra usada}} \times 100 \quad \text{Equação 13.}$$

Onde:

- $m_{amostra1}$ – massa amostra após hidrólise com H_2SO_4 , filtração e secagem na estufa;
- $m_{amostra2}$ – massa amostra após calcinação na mufla;
- $m_{amostra usada}$ – massa de amostra extraída (etanol + tolueno) usada para a lenhina de Klason (aliquota de $\pm 0,750g$).

$$\% L_{solúvel} = \frac{\frac{Abs}{\epsilon \times l} \times 50}{V \times g} \times K_e \times 100 \quad \text{Equação 14.}$$

Onde:

- Abs – absorvância [nm]
- ϵ - $25,3 \text{ dm}^3 \cdot g^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- V – alíquota da solução = 20 mL
- g – massa amostra em g
- K_e – coeficiente de extracção com solvente orgânico = 0,955

Pelo que,

$$\% L = \% L_{solúvel} + \% L_{insolúvel} \quad \text{Equação 15.}$$

$$\% H = \frac{m_{amostra usada} - m_{amostra a}}{m_{amostra usada}} \times 100 \quad \text{Equação 16.}$$

Onde:

- $m_{\text{amostra a}}$ – massa amostra após a extracção com ADF e secagem na estufa;
- $m_{\text{amostra usada}}$ – massa de amostra extraída (etanol + tolueno) usada para o teste com ADF (aliquota de $\pm 0,750\text{g}$).

$$\% C = \left[\left(\frac{m_{\text{amostra a}} - m_{\text{amostra b}}}{m_{\text{amostra usada}}} \right) - L \right] \times 100 \quad \text{Equação 17.}$$

Onde:

- $m_{\text{amostra a}}$ – massa amostra após a extracção com ADF e secagem na estufa;
- $m_{\text{amostra b}}$ – massa amostra após calcinação a mufla;
- L – fracção de lenhina calculada pela equação 15;
- $m_{\text{amostra usada}}$ – massa de amostra usada para o teste ($\pm 0,750\text{g}$).

No entanto e uma vez que a amostra usada para a determinação das fibras, foi uma amostra extraída, há que fazer uma correcção para a amostra seca usada inicialmente. Essa correcção é dada pela Equação 18.

$$\text{Correcção} = B \times (1 - E) \quad \text{Equação 18.}$$

Onde:

- B – fracção do componente na amostra extraída;
 - E – fracção de extractáveis calculada pela equação 12.
- Índice de Respiração Dinâmica (DRI)

Através da Figura 14 é possível verificar qual o procedimento geral seguido aquando da realização de um teste de respirometria.

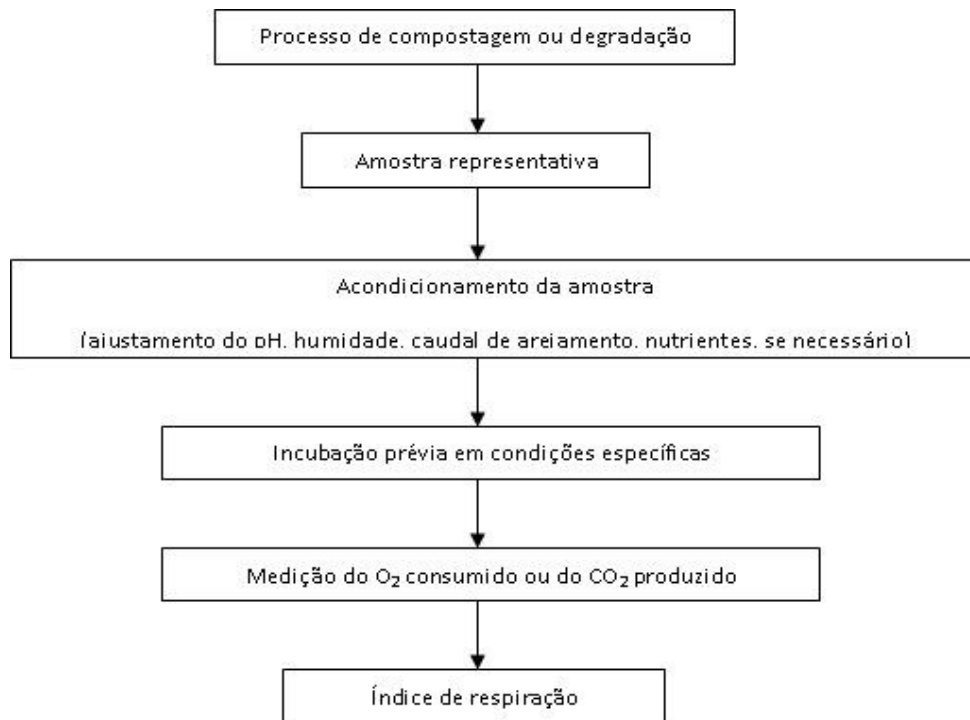


Figura 14 – Diagrama geral do procedimento para obter o índice de respiração de uma amostra de composto ou condicionador de solo. (Fonte: Adaptado de Ferrer et al, 2005)

Neste trabalho o teste realizado foi baseado na produção de CO₂, não esquecendo que é um método onde se assume que a razão CO₂/O₂ é constante e toma o valor 1. Determinou-se o índice de respiração dinâmico (DRI) para avaliar o estado de estabilidade do material.

A estabilidade pode ser definida como a extensão em que a matéria biodegradável já se decompôs (Gómez et al. 2006).

De um modo geral o Índice de Respiração (IR) pode ser definido ou como a razão de captação de O₂, ou como a evolução do CO₂, de uma amostra sob condições específicas (Gómez et al. 2006).

A Figura 15 descreve o esquema do sistema usado neste trabalho, seguindo o método DRI.

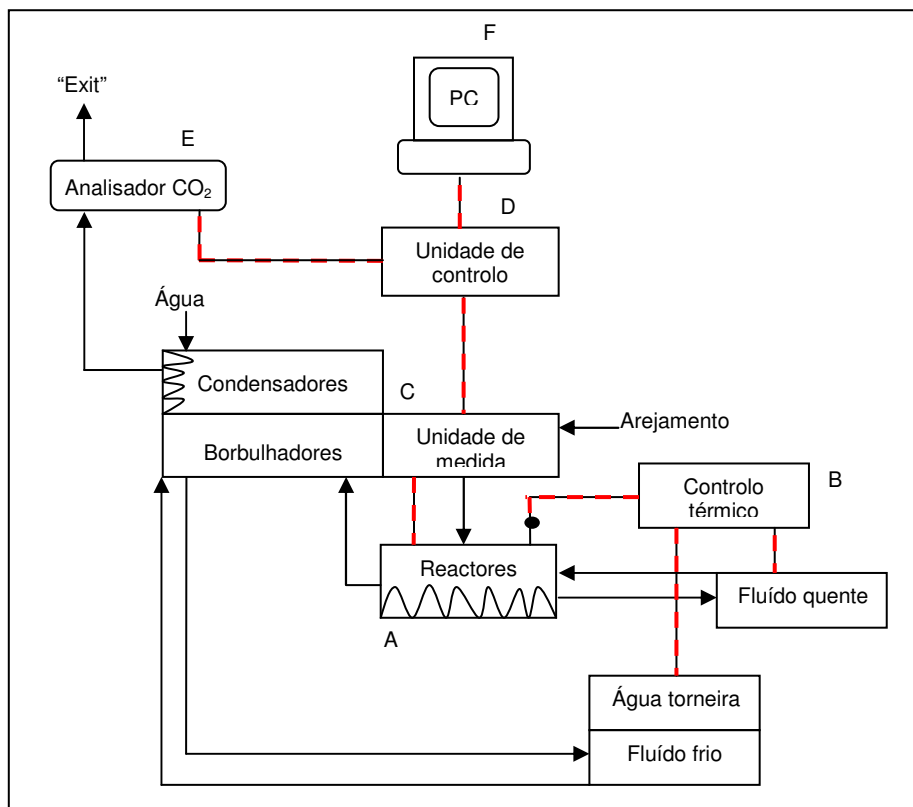


Figura 15 – Representação esquemática da instalação laboratorial.

Na operação laboratorial utilizou-se uma instalação composta por 6 unidades fundamentais interligadas entre si: 4 reactores (A), unidade de controlo térmico (B), unidade de medida (C), unidade de automação (D), analisador de CO₂ (E) e o computador (F).

Os quatro reactores são independentes do ponto de vista operacional, estando interligados de modo paralelo. A unidade de controlo térmico permite controlar a temperatura do teste (ver Figura 16).



Figura 16 – Vista frontal dos quatro reactores respirométricos da instalação (à esquerda) e unidade de controlo térmico da instalação (à direita).

Os reactores estão ainda directamente ligados a uma unidade de medida, constituída por 4 rotâmetros, munidos com 4 válvulas de agulha, um medidor de fluxo mássico (ALBORG 0-2000 cm³) e 17 válvulas electromagnéticas de três vias cujo objectivo é alternar o sentido do arejamento, fazer a amostragem do ar de entrada e do ar de exaustão dos reactores (Figura 17) (Gomes, 2001).



Figura 17 – Unidade de medida da instalação.

Os fluxos de admissão de ar e de exaustão dos reactores são caracterizados relativamente à medição de caudal e concentração de CO₂.

O analisador de CO₂ é uma unidade periférica de UV da Vaisala modelo, e pode medir concentrações até 20% de CO₂, num fluxo de gás previamente seco.

A gestão da unidade de automação, assim como o registo e armazenamento cronológico dos resultados devolvidos pelo analisador de CO₂, da temperatura e dos caudais é feito pelo computador associado, recorrendo a uma aplicação específica para o efeito (Gomes, 2001).

- Teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso

É importante conseguir diferenciar entre fitotoxicidade persistente e os efeitos temporários da instabilidade ou imaturidade do resíduo. A instabilidade ou imaturidade do resíduo, podem produzir efeitos fitotóxicos nos tecidos das plantas, no entanto estes efeitos de fitotoxicidade também podem ocorrer com compostos estáveis e maduros, devido a substâncias que não são removidas durante o processo de degradação, como por exemplo, os metais pesados (Cerveira, 2008).

As plantas são usadas como bioindicadoras de substâncias potencialmente tóxicas (como os metais pesados), uma vez que estas substâncias acumulam-se nos tecidos da planta, afectando o seu crescimento e desenvolvimento. Alterações nas condições

ambientais, principalmente devido à poluição química, podem ser detectadas nas plantas pela produção, acumulação e activação de compostos na forma de enzimas em resposta ao stress ocasionado, assim como pela redução na produção de MS e no crescimento radicular. Em plantas expostas a substâncias tóxicas, podem ocorrer mudanças fisiológicas como a actividade de respiração, teor de clorofila nas folhas, entre outras (Cerveira, 2008).

O teste de vaso consiste em colocar uma planta em vasos com terra e resíduo orgânico, por forma a ser possível avaliar a sua tolerância a esse resíduo, e deste modo, avaliar o seu efeito inibitório no crescimento da planta.

5.2.2 Lixiviado

Como já foi referido na secção 3.1, do fenómeno de lixiviação resulta um liquido, designado por lixiviado que contém na sua constituição substâncias orgânicas e minerais. Com o intuito de avaliar qualitativamente o lixiviado resultante do processo de degradação, foram avaliados parâmetros químicos como o pH, a carência química de oxigénio (CQO) e os nutrientes removidos pelo processo de lixiviação.

- pH

O método utilizado, electrométrico, consiste na determinação da actividade dos iões de hidrogénio por medição potenciométrica, usando um eléctrodo selectivo de H^+ e um eléctrodo de referência. O equipamento deverá ser devidamente calibrado e deverá ter-se o cuidado de agitar sempre as amostras para assegurar a maior homogeneização possível.

- Condutividade

A condutividade eléctrica é uma forma rápida de determinar a quantidade de iões presentes nas amostras. Para se ter uma ideia de referência dos valores, a água destilada em laboratório situa-se numa gama de condutividade de $0,5-3,0 \mu S.cm^{-1}$. A condutividade aumenta ligeiramente após exposição ao ar ou pelo contacto da água com o seu reservatório.

Para o método da condutividade eléctrica foi utilizada uma sonda de condutividade com termopar incorporado, que fornece os dados de condutividade em $[\mu S.cm^{-1}]$ para uma temperatura de referência de $25^{\circ}C$.

- CQO

A carência química de oxigénio permite quantificar o teor de oxigénio necessário na degradação da matéria orgânica. Sendo assim, é um método rápido que permite quantificar a matéria orgânica presente nas amostras de lixiviados recolhidas.

- Nutrientes

Como já foi referido na secção 3.1.1, e visto que a mobilização de nutrientes é um processo essencial para a reciclagem dos nutrientes essenciais ao crescimento das plantas, foi analisada a presença de azoto, fósforo, magnésio, cálcio, sódio, potássio e cloro no lixiviado recolhido.

6 Resultados

Neste capítulo serão apresentados todos resultados obtidos do trabalho efectuado, quer no campo (secção 6.1), quer no laboratório (secção 6.2), para as amostras de biomassa e amostras de lixiviado recolhidas. São ainda apresentados na secção 6.2.3, os resultados obtidos através da realização de um trabalho final do processo de degradação, envolvendo amostras do solo onde foram constituídas as pilhas.

6.1 Trabalho de campo

Ao longo deste capítulo vai ser possível verificar as condições em que decorre o processo de degradação, podendo assim concluir quais os efeitos decorrentes do facto de as pilhas serem influenciadas pelas condições meteorológicas do local onde foi constituída.

6.1.1 Precipitação

Os processos de degradação e de lixiviação estudados neste trabalho são bastante influenciados pelas condições meteorológicas do local onde se encontravam depositadas as pilhas. É possível relacionar os resultados obtidos durante o processo de lixiviação com a precipitação diária que se abateu sobre o local, e saber como se desenvolvem os processos de solubilização dos nutrientes que resultam da degradação e lixiviação da biomassa nas pilhas.

Os dados da pluviosidade no pluviómetro manual em Vilamar, foram obtidos segundo o procedimento descrito na secção 5.1.5. Os dados da pluviosidade na estação automática de Vagos, foram obtidos através do site do INAG. Na Figura 18 pode observar-se a representação gráfica da precipitação diária registada no pluviómetro manual em Vilamar e na estação de Vagos desde o dia 8 de Novembro de 2008 até ao dia 31 de Maio de 2009.

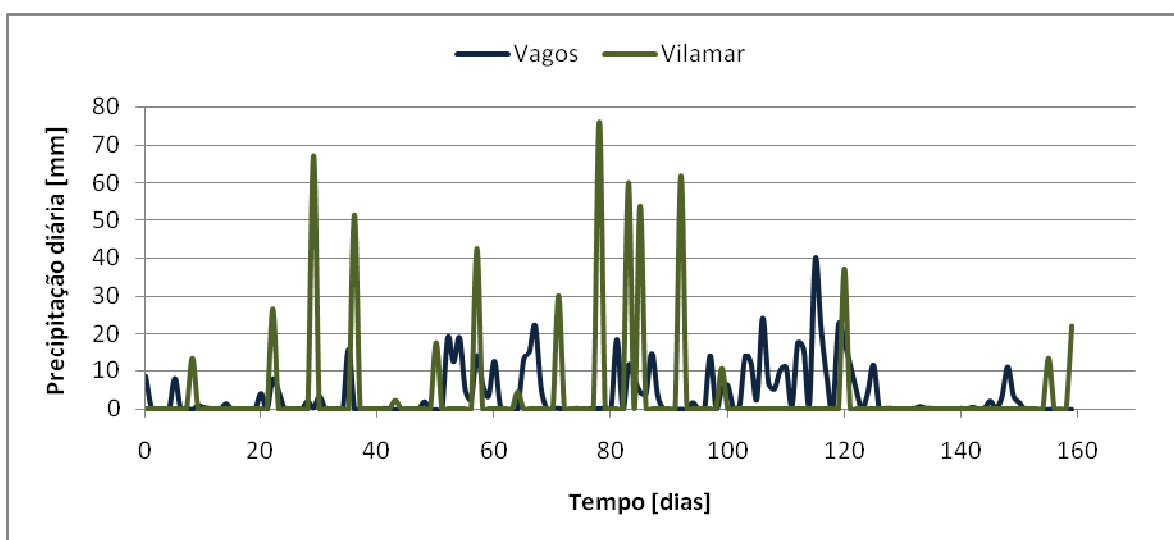


Figura 18 – Dados de precipitação diária registada na estação de Vilamar e na estação de Vagos.

Pela sobreposição dos dados na forma gráfica (vide Figura 18), verifica-se que existem variações associadas ao erro do pluviómetro manual, e um desfasamento temporal. Pela Figura 19, que representa graficamente a precipitação acumulada que ocorreu em Vilamar e em Vagos, é possível perceber que as curvas de precipitação acumulada são idênticas, verificando-se apenas um desfasamento temporal, podendo estar associado à distância entre as duas estações meteorológicas.

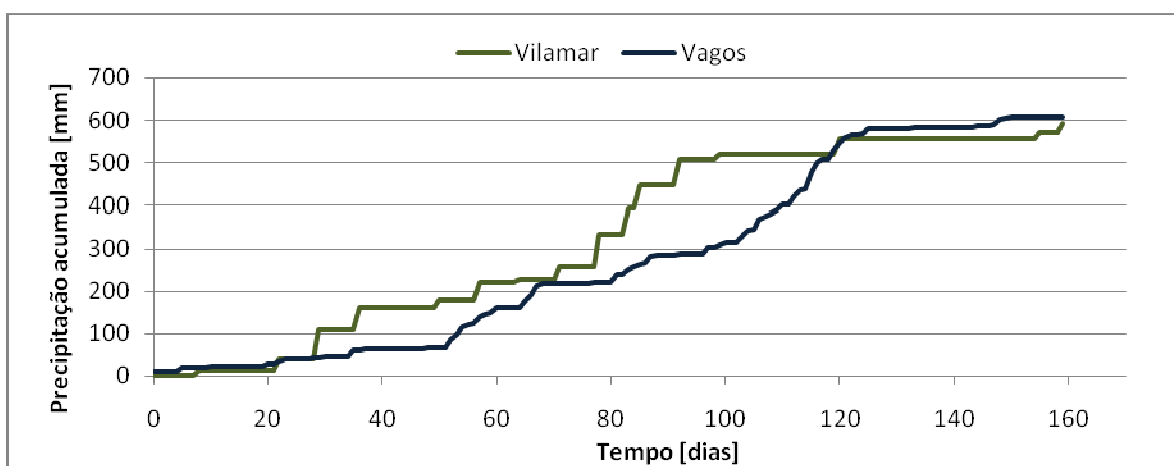


Figura 19 – Dados de precipitação acumulada em Vilamar e em Vagos.

Uma vez que a quantidade de precipitação acumulada até à realização da última amostragem ($t = 159$ dias), para ambas as estações meteorológicas, é muito semelhante (aproximadamente 600mm), vão ser usados os dados do pluviómetro manual de Vilamar para relacionar com os resultados obtidos nas análises que foram efectuadas.

A quantidade de precipitação que se abateu sobre Vilamar, durante o processo de degradação, foi de 590,7 mm.

É possível portanto identificar três períodos de precipitação mais intensa, sendo o primeiro entre 27º dia e o 30º dia, o segundo do 76º dia até ao 78º dia, e o terceiro do 81º até ao 92º dia.

Após o primeiro e o terceiro período de precipitação mais intensa, foi efectuada uma amostragem das pilhas, pelo que na secção 6.2.1.1 vai ser possível verificar a variação do teor de humidade nas pilhas, com o aumento da precipitação.

Os dados relativos à precipitação encontram-se discriminados nas Tabelas 44 e 45, presentes no ponto 1 do Anexo B.

6.1.2 Monitorização dos parâmetros físicos nas pilhas

Com a monitorização dos parâmetros físicos como a temperatura e o CO₂ (nas pilhas, e também no ambiente), é possível verificar se existe ou não uma influência das condições atmosféricas no desenvolvimento do processo de degradação.

6.1.2.1 Temperatura

A temperatura ambiente foi medida, de acordo com o procedimento descrito na secção 5.1.5. A temperatura das pilhas foi igualmente medida com um termopar tipo K acoplado a um medidor TESTO, tendo em conta o procedimento descrito na secção 5.1.6.

Nas Figuras 20 e 21 pode observar-se a representação gráfica da temperatura registada manualmente desde o dia 16 de Novembro de 2008, até ao dia 7 de Junho de 2009.

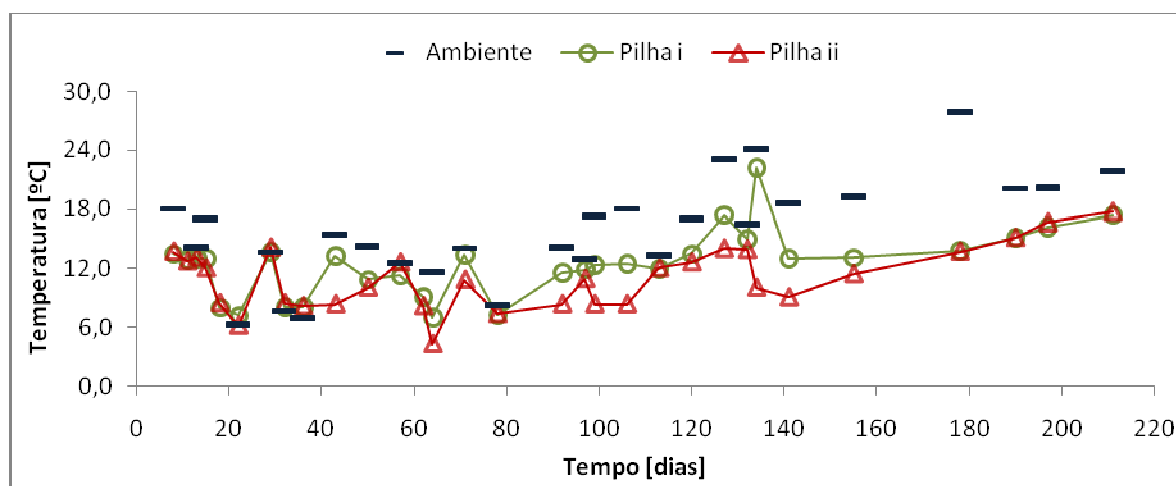


Figura 20 – Evolução da temperatura das pilhas referentes ao tojo, ao longo do tempo.

A evolução da temperatura de ambas as pilhas i e ii, ao longo de todo o processo (vide Figura 20), acompanhou claramente a evolução da temperatura ambiente. Isto deve-se ao facto de serem pilhas constituídas maioritariamente por tojo (*Ulex europaeus* L.), que por ser uma planta relativamente grande e por isso difícil de compactar, vai favorecer a

criação de espaços livres na pilha, aumentando o arejamento e consequentemente a não conservação de calor.

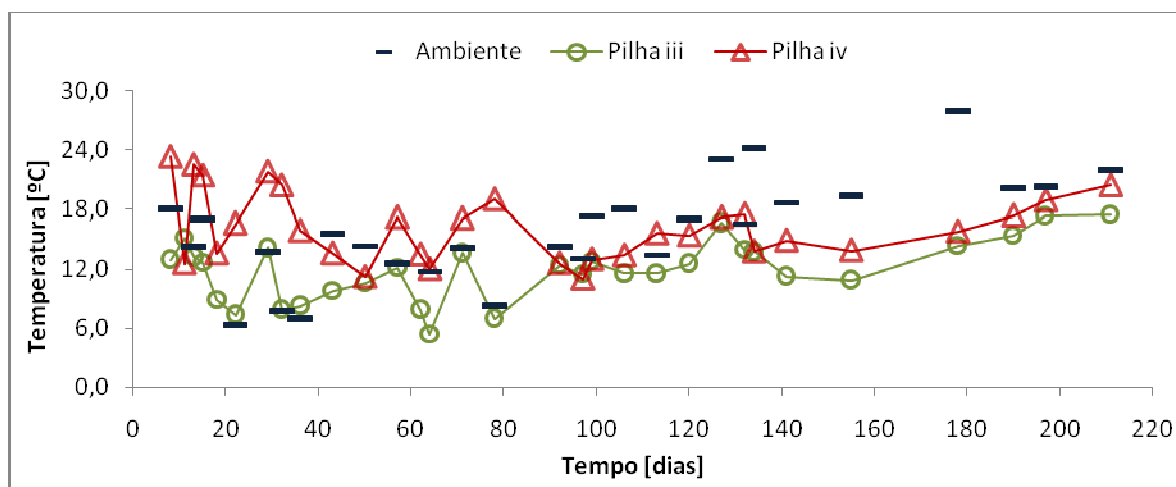


Figura 21 – Evolução da temperatura das pilhas referentes ao silvado, ao longo do tempo.

Relativamente à evolução da temperatura das pilhas iii e iv, constituídas maioritariamente por silvas (*Rubus spp.*), (vide Figura 21) verifica-se uma ligeira diferença quando comparadas com as pilhas de tojo. A pilha iv, durante as primeiras 5 semanas manteve uma temperatura mais elevada que a temperatura ambiente, havendo de seguida um abaixamento na temperatura e novamente um aumento, quando $t = 57^{\text{a}}$ dia. Este facto está relacionado com as dimensões da pilha, e do material que a compõe, ou seja, visto ser uma pilha mais compacta (quando comparada com as restantes), e constituída por um material de pequenas dimensões, possui uma maior área específica de exposição à degradação, o que favorece o desenvolvimento do fenómeno da decomposição do material, geração de calor e por conseguinte aumento da temperatura.

Ao fim de algum tempo ($t = 92$ dias), a temperatura da pilha passa a acompanhar a evolução da temperatura ambiente, fazendo notar que esta pilha em particular seguiu a descrição ideal de temperatura para um processo de degradação aeróbio, descrita na Figura 7 da secção 3.2.2 deste trabalho.

As temperaturas obtidas são no entanto mais baixas do que as temperaturas que seriam de esperar para um processo de degradação aeróbia em pilha. Este facto pode ser justificado, quer pelo tamanho da pilha, quer pela elevada porosidade existente na mesma, já que o calor que é gerado pela ocorrência de degradação, é perdido por convecção, não havendo acumulação, e por isso as temperaturas obtidas não atingem a gama termófila, ficando-se pela base da escala mesófila.

Relativamente à pilha iii, esta assume um comportamento idêntico às pilhas i e ii, com uma evolução de temperatura que acompanha claramente a evolução da temperatura ambiente.

6.1.2.2 CO₂

A medição de CO₂ foi efectuada de acordo com o procedimento descrito na secção 5.1.6. Na Figura 22 pode observar-se a representação gráfica do teor em CO₂ registado desde o dia 21 de Novembro de 2008 (t = 13^o dia), até ao dia 16 de Abril de 2009 (t = 159^o dia).

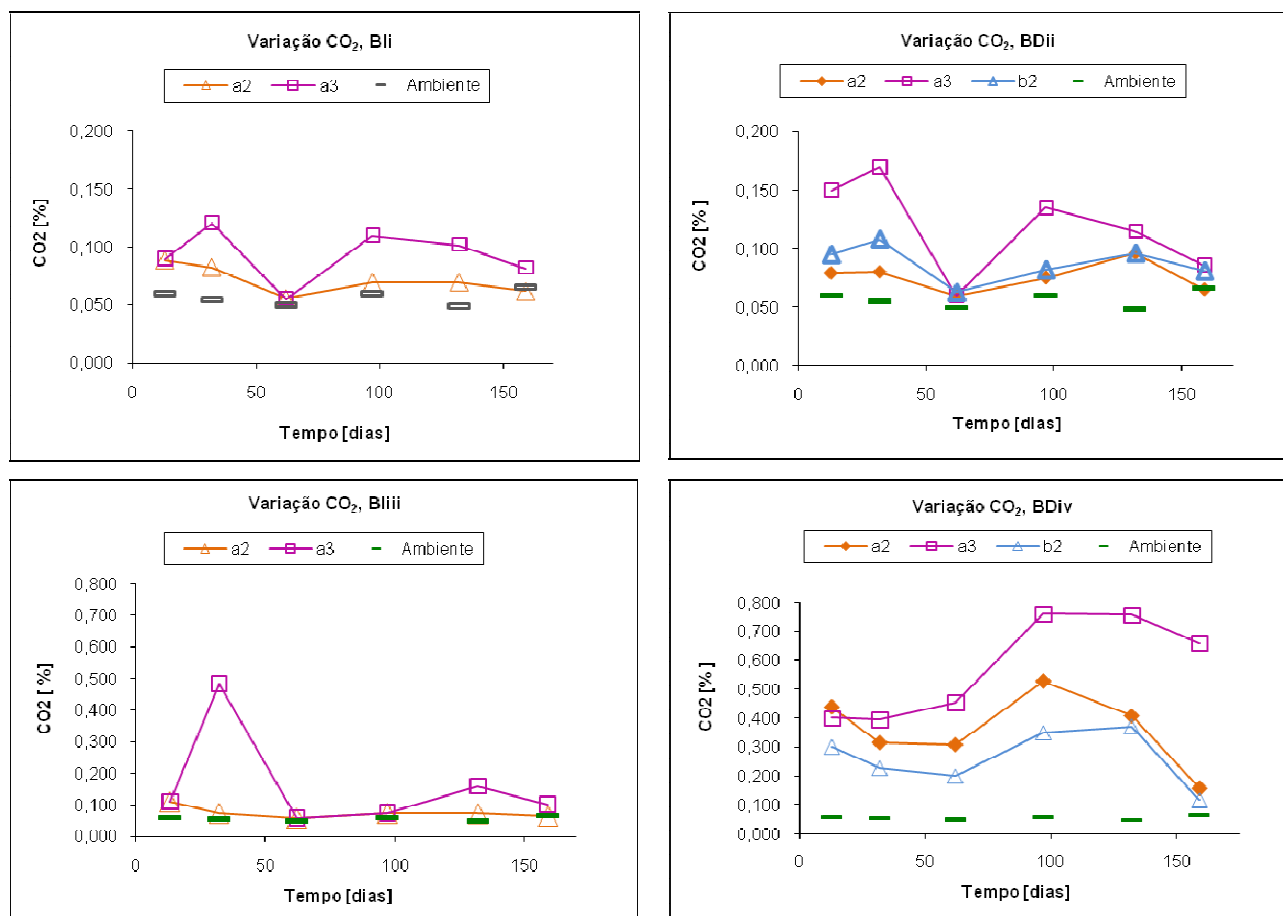


Figura 22 – Variação do teor de CO₂ nas pilhas e no ambiente.

Ao observar a Figura 22 é possível verificar uma diminuição acentuada, do teor de CO₂ quando t = 62 dias. Este facto está relacionado com a segunda recolha de amostras de lixiviado, ou seja, pela Tabela 11 presente na secção 5.1.4 deste trabalho, é possível observar que a montagem do dispositivo de recolha do lixiviado foi realizada no dia 9 de Janeiro de 2009, correspondendo ao 62^o dia desde o início do processo. Apesar de ter havido uma primeira recolha de lixiviado (efectuado quanto t = 13 dias), a interferência no processo não se fez notar, uma vez que este ainda estava no início e para além disso as medições de CO₂ apenas foram iniciadas ao 13^o dia. A variação verificada ao 62^o dia não se fez notar na pilha BDiv, uma vez que nesta pilha não foi efectuada recolha de lixiviado.

Pelas Figuras 20 e 21 da secção 6.1.2.1, referentes à temperatura, também se observa um decréscimo acentuado na temperatura, coincidente com a segunda recolha de lixiviado.

É possível observar que as pilhas Bli, BDii e Bliii, quando comparadas com a pilha BDiv, possuem uma actividade microbiológica inferior, já que nesta última existe ao longo do processo uma maior produção e emissão de CO₂.

No centro das pilhas (a2) seria de esperar uma maior percentagem de CO₂, já que idealmente para um processo de degradação, é o local onde mais rapidamente se atingem as condições de humidade e temperatura ideais para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos. No entanto é possível verificar que nas pilhas Bli, BDii e Bliii isso não acontece, e o teor de CO₂ no centro da pilha é muito próximo do teor de CO₂ no ambiente, pelo que a degradação do material é mínima.

Por outro lado, os valores mais elevados de concentração de CO₂, observam-se no fundo das pilhas (a3). Este facto pode significar por um lado, que é no fundo da pilha que a actividade microbiológica relativa à degradação do material é mais intensa, e por outro lado que a actividade microbiológica existente poderá ser em parte, resultado da actividade dos microrganismos presentes no solo, uma vez que para além da precisão da medição de CO₂ estar limitada a 0,04%, sabe-se que o solo assegura a actividade microbiológica que mantém a produtividade primária, bem como a reciclagem de nutrientes e a retenção e acumulação de matéria orgânica. No entanto periodicamente foi analisado o teor de CO₂ da fase gasosa da camada superficial do solo adjacente às pilhas, não se registando valores superiores a 0,08%.

A pilha BDiv é a que apresenta um comportamento que descreve a ocorrência de reacções mais intensas, já que os valores de CO₂ observados para esta pilha são bastante mais elevados que para as restantes.

Se se analisarem os valores de CO₂ por tipo de tratamento do material (material inteiro e material destruído), ou seja, se forem comparados os valores obtidos para as pilhas Bli e Bliii, com os valores obtidos para as pilhas BDii e BDiv, verifica-se que estes são mais elevados no segundo par (pilhas compostas por material destruído). Este facto é justificado precisamente pelo tamanho do material, já que quanto menor é o tamanho do material, maior é a área de exposição específica do mesmo à degradação por parte dos microrganismos. Havendo uma maior área de exposição, há um maior crescimento dos microrganismos, havendo por isso uma maior produção e emissão de CO₂.

É de notar ainda, que com a acumulação da precipitação podem-se ter reunido condições propícias à ocorrência de zonas deficientes em oxigénio e consequentemente

anaeróbias, já que as moléculas de água ao preencherem os espaços livres, limitam o fornecimento de oxigénio aos microrganismos aeróbios limitando por isso o seu desenvolvimento.

6.1.2.3 Dimensões das pilhas

A monitorização das dimensões das pilhas foi efectuada de acordo com o procedimento descrito na secção 5.1.6. Na Figura 23 pode observar-se a representação gráfica da monitorização da altura da pilha registada desde o dia 8 de Novembro de 2008 ($t = 0$ dias), até ao dia 16 de Abril de 2009 ($t = 159$ dias).

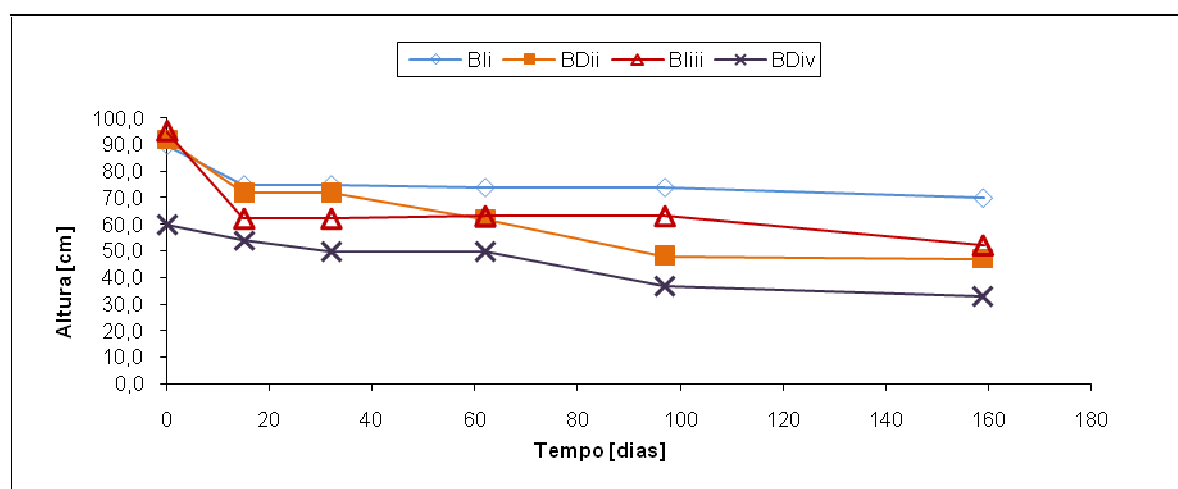


Figura 23 – Variação da altura das pilhas.

Durante o período de degradação verifica-se um abatimento da altura das pilhas, mais acentuado nas pilhas compostas por material destróçado. No período dos 2 aos 3 meses, que coincide com o período em que a emissão de CO_2 revelou actividade biológica, e consequente volatilização da matéria orgânica, foi onde se verificou um abatimento mais notório nas pilhas BDii e BDiv.

6.2 Laboratório

A monitorização do processo de degradação prende-se não só com o conhecimento da evolução do processo através da evolução das variáveis inerentes ao processo, tais como, a precipitação, a temperatura, o teor em CO_2 , mas também e com a determinação da evolução dos parâmetros como, a humidade, o teor em matéria orgânica, o índice respirométrico, entre outros, para que seja possível a caracterização de uma forma pormenorizada do substrato orgânico durante e no fim do processo de degradação.

6.2.1 Amostras de biomassa

Pelo exposto na secção anterior (6.1), foi possível verificar que nas pilhas compostas por material inteiro (Bli e Blii) o processo de degradação microbiológico verificado foi de uma intensidade inferior, quando comparado com o processo de degradação ocorrido nas pilhas de material destroçado (BDii e BDiv), pelo que nesta secção apenas vão ser tratados os dados referentes às pilhas compostas por material destroçado.

6.2.1.1 Variação do teor de humidade das amostras das pilhas destroçadas

Nas plantas vivas a madeira é formada e mantém-se essencialmente em ambiente saturado de água. O funcionamento das células do cerne da planta é uma parte do sistema vascular que conduz a água e os nutrientes das raízes até às folhas, através de uma rede contínua de células saturadas de água. Quando as plantas são abatidas, é cortada a ligação com a água do solo e as plantas começam a perder parte da sua humidade, pelo que a evaporação da água irá decorrer até que seja atingido um equilíbrio entre a atmosfera envolvente e a biomassa em causa, designado por equilíbrio higroscópico. A determinação do teor de humidade das amostras foi feita em duas etapas, conforme o procedimento descrito na secção 5.2.1. Os resultados obtidos nas sucessivas amostras recolhidas nas pilhas com biomassa destroçada, apresentam-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Variação do teor de água presente nas amostras das pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv (silvado).

Tempo [dia]	$w_{w,H}$ [g H ₂ O/ g amostra btq]	
	BDii	BDiv
0	0,3946	0,4459
13	0,4166	0,5313
32	0,6757	0,7078
62	0,6796	0,7520
97	0,6816	0,7310
132	0,4480	0,5933
159	0,6782	0,7320

Pela Tabela 14, verifica-se que a massa de água inicial presente nas amostras varia entre 40% para a pilha ii, e 45% para a pilha iv. Verifica-se ao longo do processo de degradação um aumento do teor de água nas pilhas, o que está directamente relacionado

com a capacidade do material reter a humidade (que pelos dados é superior na pilha iv) e com a precipitação que ocorreu durante o processo no local onde se encontravam edificadas as pilhas.

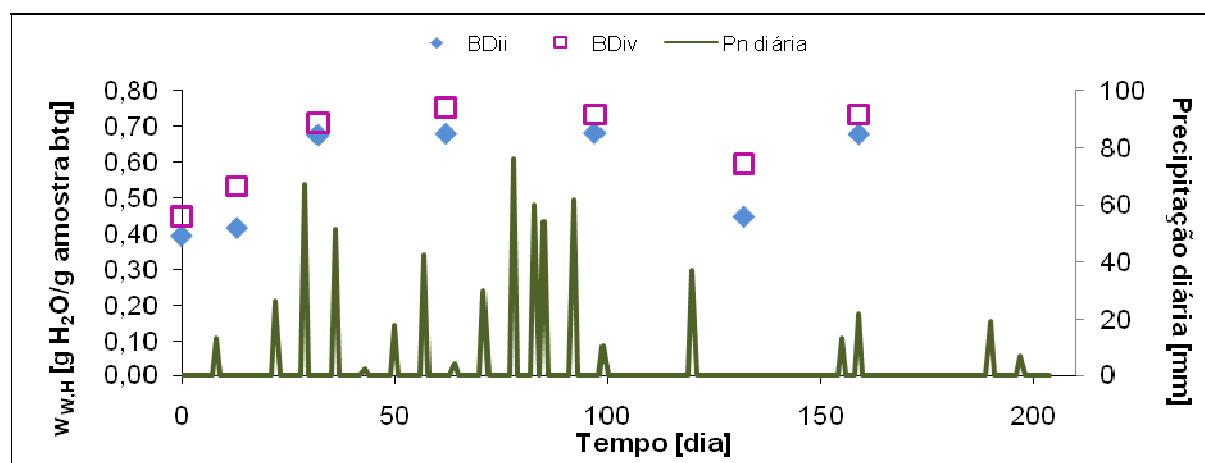


Figura 24 – Evolução do teor de água presente nas amostras das pilhas destruídas de tojo (BDii) e silvado (BDiv) e respectiva precipitação diária em Vilamar (Pn, em mm).

Pela Figura 24, onde foram sobrepostos graficamente os dados referentes ao teor de humidade das amostras e os dados da precipitação registados pelo pluviómetro manual em Vilamar, verifica-se um aumento considerável da massa de água, com o aparecimento do período das chuvas. No entanto e após um período de cerca de 30 dias onde a precipitação foi de baixa intensidade, verificando-se uma diminuição da humidade nas pilhas. Conclui-se portanto que o equilíbrio higroscópico com o ar não se atinge rapidamente.

É de notar que o teor de humidade das pilhas será condicionado pela humidade relativa do ar, a temperatura do ar e o fluxo do ar através da pilha. A humidade relativa e a temperatura do ar determinam o teor de humidade de equilíbrio da biomassa, enquanto a circulação do ar transporta o calor e remove a água evaporada.

6.2.1.2 Variação da matéria orgânica presente nas amostras das pilhas destruídas

A diminuição do teor em matéria orgânica é o parâmetro indicador do fenómeno de degradação.

A determinação da fracção orgânica nas amostras das pilhas foi efectuada conforme o procedimento descrito na secção 5.2.1. Os resultados obtidos de acordo, com a Equação 10, apresentam-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Variação do teor de matéria orgânica ao longo do processo de degradação nas pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv(silvado).

Tempo [dias]	$w_{MO,R}$ [g MO/ g amostra bs]	
	BDii	BDiv
0	0,9754	0,9465
13	0,9745	0,9363
32	0,9660	0,9306
62	0,9642	0,8554
97	0,9593	0,8373
132	0,9509	0,8283
159	0,9467	0,8267

Ambas as pilhas possuem na sua constituição, uma elevada fracção de matéria passível de ser degradada pelos microrganismos (97,5% na pilha i e 94,7% na pilha iv). À medida que o processo se vai desenvolvendo, verifica-se que existe degradação dos compostos orgânicos, já que a fracção de matéria orgânica vai diminuindo. A degradação é mais acentuada na pilha iv devido ao que já foi referido anteriormente, ou seja, apesar de serem ambas pilhas compostas por material destroçado, a pilha iv é uma pilha mais compacta e com a área de exposição do material mais elevada, pelo que as condições favoráveis ao crescimento de microorganismos vão ser mais facilmente desenvolvidas, havendo uma maior degradação do material que compõe a pilha.

Na Tabela 16 estão os resultados obtidos para as percentagens de conversão da MO, de acordo com a Equação 11, considerando a massa de cinza conservativa.

Tabela 16 - Percentagens de conversão da matéria orgânica nas pilhas destroçadas de tojo (BDii) e de silvado (BDiv).

Tempo [dias]	% Fracção da matéria orgânica convertida	
	BDii	BDiv
0	0,00	0,00
13	3,62	16,92
32	28,34	24,21
62	32,07	66,56
97	40,56	70,91

132	51,16	72,73
159	55,20	73,04

É possível verificar que mais uma vez na pilha iv a actividade microbiológica foi mais acentuada, havendo por isso uma redução de cerca de 73%, em massa, de MO no final do processo ($t = 159$ dias), quando comparada com a redução de cerca de 55%, em massa, de MO na pilha ii, no mesmo período de tempo.

Na Figura 25 estão representados graficamente os dados da Tabela 16, que mostram que é entre o 32º dia e o 62º dia que o processo de degradação foi mais acentuado, correspondendo ao período onde ocorrem reacções de degradação mais rápidas, seguindo-se depois um período de biodegradação em que as reacções são mais lentas.

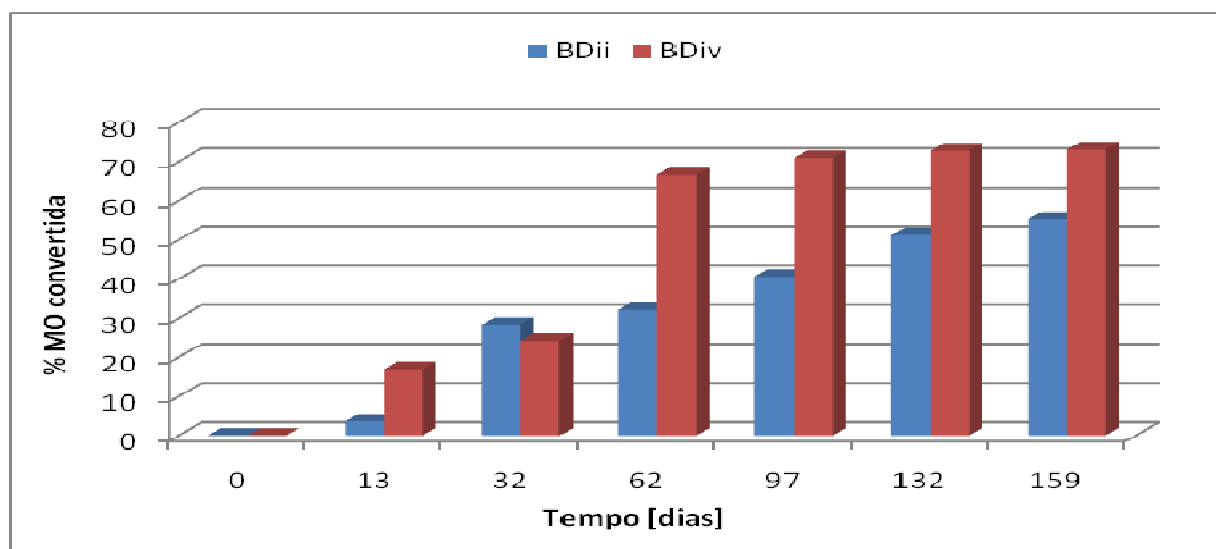


Figura 25 – Percentagem de MO convertida nas pilhas destroçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv).

6.2.1.3 Nutrientes

Para estudar a evolução dos elementos presentes na biomassa susceptíveis de serem removidos pela água da chuva, procedeu-se a uma extracção em meio aquoso, seguindo posteriormente, métodos de quantificação específicos para determinação dos teores de cada um dos elementos solubilizados.

As concentrações totais dos nutrientes foram determinadas após uma digestão da biomassa em meio ácido, que destruindo a matéria orgânica, permitiu a solubilização de alguns destes elementos, para posterior quantificação.

Conforme o descrito na secção 5.2.1, os elementos que foram analisados neste estudo na constituição da biomassa são o P e o N, e ainda os elementos solúveis Mg, Ca, Na e K, analisados no projecto de investigação que decorreu em paralelo.

- Fósforo (P)

Como macronutriente das plantas, é um elemento que está em grande parte associado aos mecanismos fotossintéticos, sendo responsável pela formação de vários compostos, dos quais a molécula de ATP. Nas plantas, pode encontrar-se sob forma iónica de HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^- , em forma livre como fosfato inorgânico ou incorporado em vários compostos orgânicos. O fósforo influencia o crescimento caulinar e radicular, mas em especial o crescimento foliar.

A concentração de fósforo nas amostras da biomassa e nos padrões foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica consoante o método descrito na Tabela 7 do capítulo 4.

Na Tabela 17 apresentam-se as leituras para os vários padrões, onde se obteve a recta de calibração, por regressão linear.

Tabela 17 – Resultados para os padrões utilizados e respectiva recta de calibração.

Concentração inicial dos padrões [ppm]	Concentração final* dos padrões [ppm]	Abs [nm]	Recta de calibração
0	0	0,003	$y = 0,6294 x - 0,0122$ $R^2 = 0,9938$
0,2	0,198	0,083	
0,4	0,383	0,237	
0,6	0,573	0,356	
1,0	0,912	0,560	

* Após a digestão e neutralização.

Na Tabela 18 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de fósforo na biomassa das pilhas destroçadas e das espécies de plantas que constituíam as pilhas.

Tabela 18 – Resultados obtidos para o teor de fósforo nas amostras de biomassa das pilhas destroçadas (BDii e BDiv) e das diferentes espécies de plantas que constituem as pilhas.

Amostra	m_{amostra} [g]	Abs [nm]	P biomassa bs [ppm]
Branco	0	0,008	NA
Pilhas destroçadas	BDii_1	0,4710	38,2
	BDiv_1	0,4804	239,6
	BDii_3	0,4968	152,2
	BDiv_3	0,4783	952,1

Espécies	BDii_5	0,4620	0,118	216,8
	BDiv_5	0,4875	0,506	854,7
	BPCiii_1	0,4827	0,052	95,5
	BPViii_1	0,4893	0,408	693,3
	BTCi_1	0,4930	0,008	20,4
	BTVi_1	0,4849	0,015	33,0
	BACiii_1	0,4829	0,004	14,1
	BAViii_1	0,4940	0,012	27,3
	BUCi_1	0,4819	0,005	15,8
	BUVi_1	0,4893	0,032	61,1
	BSViii_1	0,4815	0,633	1080,7
	BEViii_1	0,4835	0,633	1131,3
	BCCiii_1	0,4853	0,047	86,8
	BWCiii_1	0,4858	0,007	19,0

Os valores referentes à biomassa das pilhas destróçadas presentes na Tabela 18 estão representados graficamente na Figura 26.

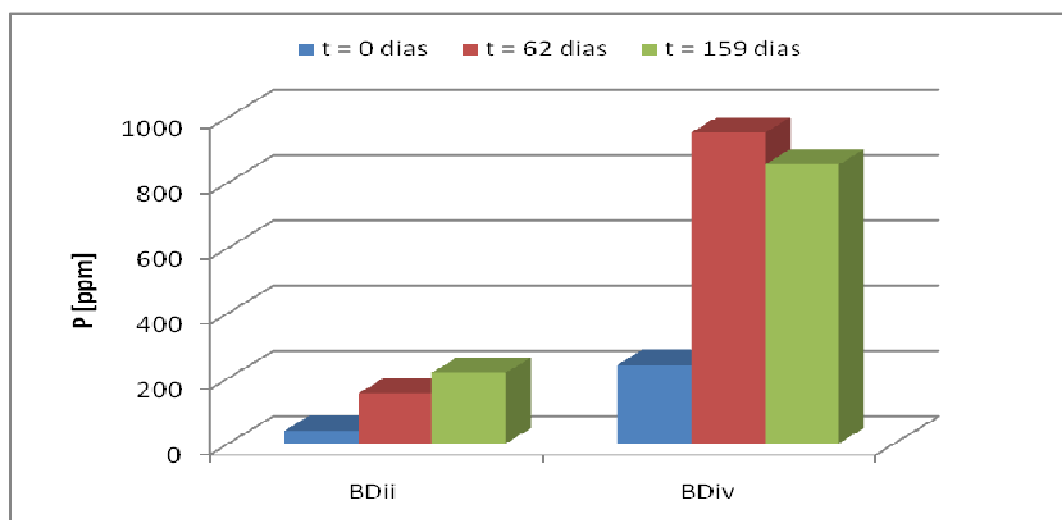


Figura 26 – Representação gráfica dos valores obtidos na determinação do teor de fósforo na biomassa das pilhas destróçadas.

Como é possível observar pela Figura 26, à medida que o processo de degradação vai decorrendo, a concentração de fósforo na biomassa das pilhas aumenta.

Apesar de a concentração aumentar em ambas as pilhas, ela é mais acentuada na pilha iv. É de notar que a pilha iv possui na sua constituição uma grande quantidade de silvas (*Rubus spp.*) e estevas (*Cistus salvifolius*), que como se pode observar pela Tabela 18 são as espécies que contêm na sua composição uma maior concentração deste elemento.

O aumento da concentração de fósforo na pilha ii, deve-se fundamentalmente á degradação das partes verdes do pinheiro (*Pinus pinaster*).

A degradação das partes castanhas não produz qualquer efeito na concentração do fósforo nas pilhas, o que vai de encontro ao que foi dito anteriormente, ou seja, uma vez que é um elemento em grande parte associado aos mecanismos fotossintéticos, está associado às partes verdes das plantas, daí a degradação das mesmas favorecer a sua libertação.

É de notar ainda que na pilha iv, houve uma maior percentagem de azoto quando $t=62$ dias, sendo inferior no fim do processo ($t=159$ dias), o que pode significar uma remoção do elemento da biomassa da pilha, pela água da chuva.

- Azoto (N)

O azoto é importante para o crescimento dos caules e das folhas das plantas. É um elemento que contribui também para o desenvolvimento da clorofila (o pigmento verde das plantas). A clorofila é necessária durante a fotossíntese, um processo pelo qual a planta produz hidratos de carbono (amido e açúcares) a partir da água e do dióxido de carbono do ar.

A maior parte do azoto presente nos solos está retido na matéria orgânica, um constituinte do solo relativamente estável e que não está directamente disponível para as plantas. No entanto, uma parte do azoto orgânico pode tornar-se disponível através da mineralização pelos microrganismos presentes no solo. Neste caso, estamos na presença de espécies de plantas leguminosas, que através de uma associação simbiótica com bactérias do género *Rhizobium* localizadas nas suas raízes, desenvolvem mecanismos que permitem a redução do azoto diatómico (N_2) em amónia, passível de ser assimilada. Nesta forma, o azoto já pode ser incorporado nos diversos compostos orgânicos como as proteínas, ácidos nucleicos, clorofilas e reguladores de crescimento, desempenhando por isso, um papel crucial no crescimento e desenvolvimento da planta.

A concentração de azoto nas amostras e em padrões foi determinada com recurso a um eléctrodo selectivo, consoante o método descrito na Tabela 7 do capítulo 4.

Ao logaritmo da concentração (ppm) da gama de padrões digeridos, em função da diferença de potencial (mV) obtida, foi ajustada uma recta de calibração (por regressão linear), referida na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados para os padrões usados e respectiva recta de calibração.

Concentração inicial dos padrões [ppm]	Concentração dos padrões digeridos [ppm]	Potencial [mV]	Recta de calibração
10	0,9	-78,7	$y = -55,501 x - 80,997$ $R^2 = 0,9998$
100	9,4	-134,2	
1000	87,7	-189,3	

Na Tabela 20 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de azoto na biomassa das pilhas destroçadas e das espécies de plantas que constituíam as pilhas.

Tabela 20 - Resultados obtidos para o teor de azoto nas amostras de biomassa das pilhas destroçadas (BDii e BDiv) e das diferentes espécies de plantas que constituem as pilhas.

Amostra		m _{amostra} [g]	Potencial [mV]	N _{org} biomassa bs [ppm]
Pilhas destroçadas	BDii_1	0,2123	-129,8	149,1
	BDiv_1	0,2137	-140,3	229,1
	BDii_3	0,2134	-133,6	192,8
	BDiv_3	0,2153	-147,7	297,7
	BDii_5	0,2171	-138,1	211,5
	BDiv_5	0,2118	-152,6	406,2
Espécies	BPCiii_1	0,2140	-121,4	113,0
	BPViii_1	0,2148	-147,1	327,1
	BTCi_1	0,2083	-142,5	248,0
	BTVi_1	0,2081	-154,7	423,6
	BACiii_1	0,2064	-130,1	155,3
	BAViii_1	0,2085	-172,0	842,5
	BUCi_1	0,2147	-98,1	46,9
	BUVi_1	0,2056	-135,1	181,3
	BSViii_1	0,2114	-142,1	256,4

BEViii_1	0,2119	-147,2	324,5
BCCiii_1	0,2087	-123,5	144,7
BWCiii_1	0,2044	-121,1	119,9

Os valores referentes ao teor de azoto na biomassa das pilhas destróçadas presentes na Tabela 20 estão representados graficamente na Figura 27.

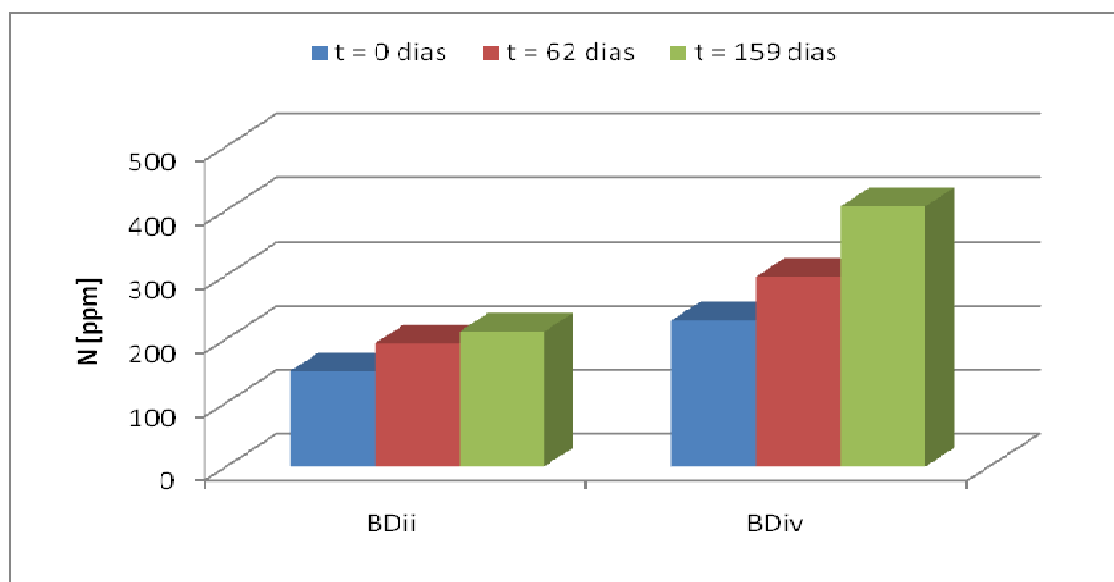


Figura 27 - Representação gráfica dos valores obtidos na determinação do teor de azoto na biomassa das pilhas destróçadas.

Pela Figura 27, é possível observar mais uma vez um aumento da concentração do elemento na biomassa das pilhas, continuando a ser a pilha iv a detentora da concentração mais elevada. No entanto, e como é possível observar pela Tabela 20, as espécies de plantas com um teor em azoto elevado são neste caso a acácia (*Acacia ongifolia*), a esteva (*Cistus salvifolius*), a silva (*Rubus spp.*), o tojo (*Ulex europaeus*) e a fracção verde do pinheiro (*Pinus pinaster*). Deste modo as espécies que contribuíram para o aumento da concentração de azoto na pilha iv foram a acácia, a esteva e a silva, já com a degradação do tojo e da fracção verde do pinheiro, verificou-se um aumento da concentração de azoto na pilha ii.

- Elementos solúveis: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Sódio (Na) e Potássio (K)

Tendo em conta que podemos encontrar nutrientes nas espécies vegetais, disponíveis em diferentes formas, é interessante ver de que forma variam os elementos que podem ser mais facilmente mobilizados pela água da chuva (Tabela 21).

Tabela 21 – Valores dos elementos solúveis na biomassa para as pilhas destroçadas BDii (tojo) e BDiv (silvado).

Tempo [dias]	Elementos Solúveis							
	BDii				BDiv			
	Ca [ppm]	Mg [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]
0	457,0	214,0	194,9	2158,1	578,0	369,2	161,9	1792,6
62	371,6	199,3	115,1	1579,4	1085,9	426,6	194,3	2357,6
159	312,5	139,3	167,3	1161,0	638,0	238,5	150,8	1025,6

Como foi possível observar na secção 6.1.1, o primeiro período de maior pluviosidade ocorreu entre o 27º dia e o 30º dia, e o terceiro e mais intenso, entre o 81º dia e o 92º dia.

Todos os nutrientes mencionados desempenham funções importantes nas folhas e rebentos das plantas. Seja ao nível funcional, quando se fala do sódio, do potássio e do magnésio, com o aumento da área disponível para a realização da fotossíntese, e com a activação e a associação com enzimas (respectivamente), seja ao nível estrutural, quando se fala do cálcio, já que se encontra em concentrações elevadas nas paredes celulares das folhas adultas e nos frutos de várias espécies vegetais.

Pela Tabela 21, e para a pilha ii, é possível verificar uma tendência decrescente de concentrações para todos os elementos, evidenciando o processo de lixiviação no material. Relativamente à pilha iv, e para todos os elementos, há um aumento de concentrações entre a primeira e a segunda amostragem. Este facto significa que o material que constitui a pilha iv é um material mais facilmente degradável, e que por esse facto a precipitação verificada entre amostragens não foi suficiente para remover estes elementos da pilha à medida que o material ia sendo degradado, ou seja, verifica-se uma acumulação dos mesmos na pilha. Relativamente à terceira amostragem, o valor decresce, o que significa (e de acordo com o disposto na secção 6.1.1) que foi um período de chuvas mais intenso e que por isso a remoção dos elementos foi mais eficiente.

É de notar ainda que pelo facto de a pilha permanecer no local, e por estar em contacto com o solo há o fecho do ciclo dos nutrientes, e minimizando assim o impacto decorrente do uso da biomassa arbustiva para a produção de um condicionador de solos.

Vai ser possível mais á frente neste documento confirmar esta ideia, quando na secção 6.2.2 forem analisados os resultados obtidos com as análises efectuadas aos lixiviados resultantes deste processo de lixiviação da biomassa.

6.2.1.4 Fibras

Como foi referido na secção 2.2 a biomassa é constituída por vários compostos. As fibras correspondem aos componentes estruturais da biomassa, pelo que são compostos de difícil degradação.

A composição química das amostras das pilhas ii e iv foi determinada através da conjugação de vários procedimentos de acordo com esquema da Figura 13, na secção 5.2.1. Os resultados obtidos para as diferentes percentagens de extractáveis (E), lenhina (L), hemicelulose (H) e celulose (C) existentes nas amostras, segundo as equações 12, 15, 16 e 17 (respectivamente), apresentam-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Composição química (bs) das amostras de biomassa das pilhas destroçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv), ao longo do tempo.

Tempo [dias]	BDii				BDiv			
	%L	%H	%C	%E	%L	%H	%C	%E
0	31,72	27,78	30,18	11,32	33,05	26,86	30,43	10,94
97	33,68	26,69	32,75	9,89	31,62	33,85	28,77	5,08
159	31,94	29,95	32,65	7,36	34,12	28,18	30,33	5,46

É possível observar que não há variação do teor das fibras ao longo do processo, apenas dos componentes não estruturais.

É de notar que ao longo do processo pode haver variações de inertes na pilha, seja com o arrastamento de sólidos pela precipitação, seja por transferências de material do solo para a pilha (com a entrada de microrganismos decompositores na pilha, por exemplo, minhocas). Deste modo, e admitindo que estes fenómenos são pouco significativos, os inertes calculados através dos valores apresentados na Tabela 15, presente na secção 6.2.1.2, $(w_{Z,R} = (1 - w_{MO,R})_{(t=0)})$, são representativos de toda a biomassa presente na pilha e a sua massa mantém-se constante em qualquer momento ($t=t$) do processo, pelo que foi efectuada uma operação aos valores da Tabela 22. Os valores passaram então de uma base seca (bs) para uma base cinza constante (bcc).

Para tal, foi necessário um factor de correcção (F) dado pela Equação 19, estando os valores obtidos, apresentados na Tabela 23.

$$F = \frac{1 - w_{MO,R(t=0)}}{1 - w_{MO,R(t=t)}} \quad \text{Equação 19.}$$

Tabela 23 – Factores de correcção para passar a percentagem em fibras de bs para bcc.

Tempo [dias]	Factor de correcção (F)	
	BDii	BDiv
0	1,00	1,00
97	0,604	0,329
159	0,462	0,309

Para a obtenção dos valores em bcc é necessário apenas multiplicar os valores dos componentes das amostras em bs, pelo factor de correcção (Tabela 24).

Tabela 24 – Composição química (bcc) das amostras de biomassa das pilhas destróçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv), ao longo do tempo.

Tempo [dias]	BDii				BDiv			
	%L	%H	%C	%E	%L	%H	%C	%E
0	31,72	27,78	30,18	11,32	33,05	26,86	30,43	10,94
97	20,36	16,13	19,80	5,98	10,40	11,13	9,46	1,97
159	14,74	13,82	15,07	3,40	10,53	8,70	9,36	1,68

Verifica-se uma diferença ainda significativa nos resultados, e para ambas as pilhas (vide Tabela 24). Os resultados obtidos em bcc vão de encontro aos resultados obtidos ao longo deste capítulo, em que se verifica que existe degradação dos diferentes constituintes da biomassa. Os teores de extractáveis (proteínas, lípidos e gorduras) sofreram uma redução significativa, assumindo valores muito baixos no resíduo final. Do mesmo modo, os teores de lenhina, hemicelulose e celulose sofreram uma redução, sendo a celulose e a lenhina os constituintes que se apresentam em maior quantidade no resíduo final, devido à sua estrutura extremamente estável e difícil de degradar. É de referir ainda que o processo de degradação foi, também para estes componentes, mais eficaz na pilha iv.

6.2.1.5 Teste de respirometria – Índice de Respiração Dinâmica (DRI)

Como foi referido na secção 5.2.1 a estabilidade do resíduo constitui um importante aspecto na avaliação da qualidade do condicionador, já que a aplicação no solo de um

composto não maturado pode produzir um impacto negativo nas plantas, para além de potenciar a produção de odores e o desenvolvimento de microrganismos patogénicos.

Nos testes de respirometria realizados, foram colocadas as amostras das pilhas ii e iv nos reactores, e ajustado o caudal de ar para um valor entre $450 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $300 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, e a temperatura para um valor entre 30°C e 35°C .

Foram realizados três testes de respirometria para ambas as pilhas de biomassa destrozada (ii e iv), no entanto apenas são apresentados a título de exemplo os gráficos referentes ao último teste, uma vez que são análogos aos anteriores, e no último teste as amostras testadas são representativas do resíduo obtido no fim do processo.

Através da Figura 28 é possível observar a evolução da temperatura e da massa de CO_2 gerada e acumulada ao longo do tempo em que decorreu o processo.

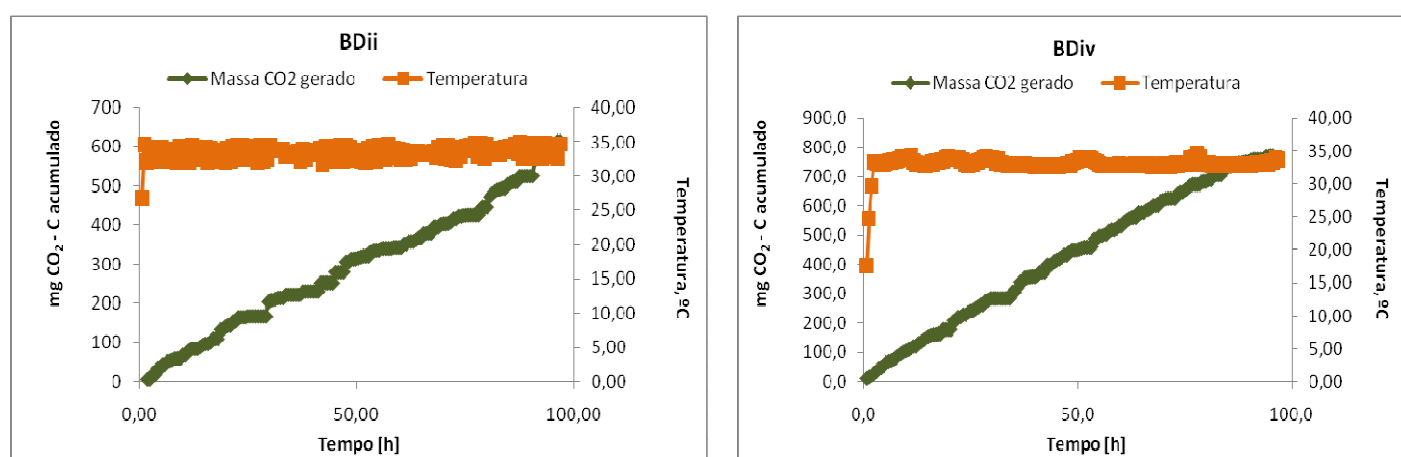


Figura 28 – Massa de CO_2 gerado e temperatura, para a amostragem realizada no tempo $t = 159$ dias.

Como já foi referido na secção 5.2.1, o método escolhido (DRI) permite também a descrição de amostras de resíduos que possuam uma grande actividade microbiológica.

Tabela 25 – Valores médios da produção de CO_2 para diferentes níveis de estabilização do material. (Fonte: Brinton et al. 1995)

Produção de CO_2 ($\text{mg CO}_2 - \text{C g}^{-1} \text{C}$)	Tipo de material
0-2	Estável
2-8	Estável
8-15	Fresco
15-25	Fresco
>25	Cru

Tabela 26 – Valores de CO₂ produzido pelas amostras das pilhas destroçadas analisadas (BDii e BDiv).

Tempo [dias]	Produção de CO ₂ (mg CO ₂ – C g ⁻¹ C)	
	BDii	BDiv
62	8,58	4,46
97	5,75	7,18
159	7,63	6,11

Ao comparar a Tabela 25, com os valores médios da produção de CO₂ para os diferentes níveis de estabilidade, com a Tabela 26, com os valores de CO₂ produzido pelas amostras das pilhas, verifica-se que o resíduo final obtido é um resíduo estabilizado, segundo Brinton et al. No entanto pela Tabela 27, onde é efectuada a comparação entre o valor de O₂ coincidente com um material estabilizado e a quantidade de O₂ consumida em cada um dos testes, para ambas as pilhas, é possível verificar que o resíduo obtido é um resíduo estável, segundo Ferrer et al.

Tabela 27 – Comparação entre o valor de O₂ consumido para um resíduo estável e os valores obtidos com os testes de respirometria para as pilhas destroçadas (BDii e BDiv).

Tempo [dias]	Valor de estabilidade O ₂ [mg O ₂ g ⁻¹ SV h ⁻¹] ⁽¹⁾	Valores obtidos O ₂ [mg O ₂ g ⁻¹ SV h ⁻¹]	
		BDii	BDiv
62	< 1	0,132	0,065
97		0,101	0,127
159		0,116	0,094

⁽¹⁾ Fonte: Ferrer et al, 2005.

Tendo em conta os resultados obtidos, pode-se concluir que o resíduo produzido, segundo este teste, apresenta-se estabilizado. No entanto, e visto que se apresenta estabilizado desde o 62º dia, pode indicar que se trata de um resíduo pouco reactivo, o que de acordo com a definição de estabilidade significa que o teor de matéria orgânica presente nas pilhas a partir do 62º dia não variou muito (o que vai de encontro à Figura 25 presente na secção 6.2.1.2 deste trabalho).

6.2.1.6 Razão C/N

Para o cálculo da razão ponderal C/N, foi necessário estimar o teor de carbono (C) nas amostras. Para tal, e visto não ser possível neste estudo determinar todas as fórmulas químicas dos constituintes orgânicos presentes nas amostras de biomassa, admitiu-se

que o carbono surge todo na forma de celulose e determinou-se o teor em carbono (em bs) através da fórmula empírica da celulose ($C_6H_{10}O_5$).

Para o cálculo do teor de azoto (N), foram tidos em conta os resultados obtidos na secção 6.2.1.3 em [ppm], multiplicando apenas por 10^{-6} para obter os resultados em [g N. g^{-1} MS]. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 28.

Tabela 28 – Evolução da razão C/N ao longo do processo de degradação, e para as pilhas destroçadas de tojo (BDii) e silvado (BDiv).

Tempo [dias]	%C		%N		C/N	
	BDii	BDiv	BDii	BDiv	BDii	BDiv
0			0,0149	0,0229	2920,4	1901,6
97	43,56		0,0193	0,0298	2258,7	1463,0
159			0,0211	0,0406	2059,7	1072,4

Pela Tabela 28 verifica-se que a relação C/N é muito mais elevada na pilha ii quando comparada com a pilha iv.

Como já foi referido na secção 3.2.4, quando se está perante materiais com elevada quantidade de lenhina (como é o caso do tojo), a relação C/N é bastante elevada, uma vez que grande parte do carbono está indisponível, uma vez que se encontra sob formas resistentes à degradação biológica. No entanto, ao longo do tempo é possível verificar uma diminuição da razão C/N, havendo por isso degradação do material.

Um dos problemas associados a um resíduo com uma relação C/N elevada, está relacionado com a sua aplicação no solo, ou seja, um resíduo com esta característica ao ser aplicado no solo pode roubar o azoto contido neste, o que vai causar problemas ao nível do desenvolvimento e crescimento das plantas.

6.2.1.7 Teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso

Foi realizado um ensaio de vaso com o resíduo final, para ambas as pilhas (ii e iv). O procedimento (usando três réplicas) consistiu em colocar 3g de sementes em cada vaso com 500 mL de terra. Um dos vasos (o branco) continha apenas as sementes e a turfa, um segundo vaso (25% (v/v)) continha uma mistura de 125mL de resíduo, previamente seco ao ar e triturado ($d < 2mm$), com 375mL de turfa e as sementes, um terceiro vaso (50% (v/v)) continha 250 mL de resíduo, previamente seco ao ar e triturado ($d < 2mm$), e 250mL de turfa, sem esquecer as 3g de sementes.



Figura 29 – Ensaios de vaso. Resultados para as pilhas destroçadas de tojo (à esquerda) e silvado (à direita).

Após um crescimento contínuo das plantas durante 15 dias (tendo o cuidado de manter a mistura húmida durante todo o processo) (vide Figura 29), estas foram cortadas junto à terra e colocadas a secar a 105 °C na estufa durante 24 horas, tendo sido determinado o Índice de Tolerância (*IT*) (Equação 20).

$$IT = \frac{m_{amostra\ seca} [g]}{Média_{branco}} \quad \text{Equação 20.}$$

Os resultados obtidos de acordo com a Equação 20, apresentam-se na Tabela 29.

Tabela 29 – Valores do Índice de Tolerância obtido no teste de vaso efectuado com o substrato obtido no fim do processo de degradação, para as pilhas destroçadas (BDii e BDiv).

Amostra	Réplica	Massa seca [g]	Média	IT	IT médio
Branco	#1	0,550	0,554	NA	NA
	#2	0,557			
	#3	0,380*			
BDii	#1	0,559	NA	1,082	1,069
	25%	#2		1,048	
	#3	0,596		1,077	
	#1	0,062	NA	0,112*	0,528
	50%	#2		0,542	
	#3	0,284		0,513	

BDiv	25%	#1	0,611	NA	1,104	1,061
		#2	0,560		1,012	
		#3	0,591		1,068	
	50%	#1	0,623	NA	1,126	1,029
		#2	0,526		0,950	
		#3	0,559		1,010	

*Valores desprezados para o cálculo do valor médio.

Sabe-se que quanto maior for o IT, melhor é a qualidade do resíduo. Deste modo, é possível averiguar se o resíduo se encontra com as características adequadas à aplicação no solo. Segundo Haug (1993), quando o $IT > 1$, o resíduo possivelmente já se encontrará bem estabilizado. Pela análise da Tabela 29, é possível determinar que o resíduo obtido com a degradação da pilha iv está em condições de ser aplicado no solo, uma vez que quer a razão 25% (125mL de resíduo, 375 mL de turfa), quer a razão 50% (250 mL de resíduo, 250 mL de turfa) apresentam um $IT > 1$. No que diz respeito ao resíduo obtido a partir da degradação da pilha ii, observa-se que apenas quando o resíduo se apresenta numa razão de 25% relativamente ao solo ($IT > 1$), é que se pode proceder à utilização do mesmo, já que quando a razão é de 50% ($IT < 1$) o resíduo passa a ser tóxico para as plantas, impedindo o seu crescimento e desenvolvimento.

6.2.2 Amostras de lixiviados

Para estudar a evolução dos constituintes de biomassa que são mobilizados pela água da chuva, recolheram-se amostras de lixiviado numa caixa de plástico ($V_{\max} = 2 \text{ L}$) colocado por baixo das pilhas i, ii e iii.

6.2.2.1 Condutividade e pH

A condutividade é um método que permite determinar a quantidade de sais dissolvidos de uma forma extremamente rápida.

O pH e a condutividade das amostras de lixiviado, foram monitorizados à medida que foram recolhidas as amostras de lixiviado e precipitação (água da chuva). Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 30.

Os valores da Tabela 30 estão representados graficamente, e sobrepostos com a precipitação (Figura 30), por forma a avaliar qual a influência da precipitação na condutividade e no pH.

Tabela 30 – Valores de condutividade e pH das amostras de lixiviados das pilhas e água da chuva.

Amostra	Condutividade [μs]	pH
Água da Chuva_2	27,0	5,60
Li_2	222,0	5,50
Lii_2	155,0	5,90
Liii_2	221,0	4,76
Li_3	521,0	7,10
Lii_3	541,0	7,00
Liii_3	499,0	6,50
Li_4	434,0	6,70
Lii_4	247,0	6,60
Liii_4	378,0	6,50

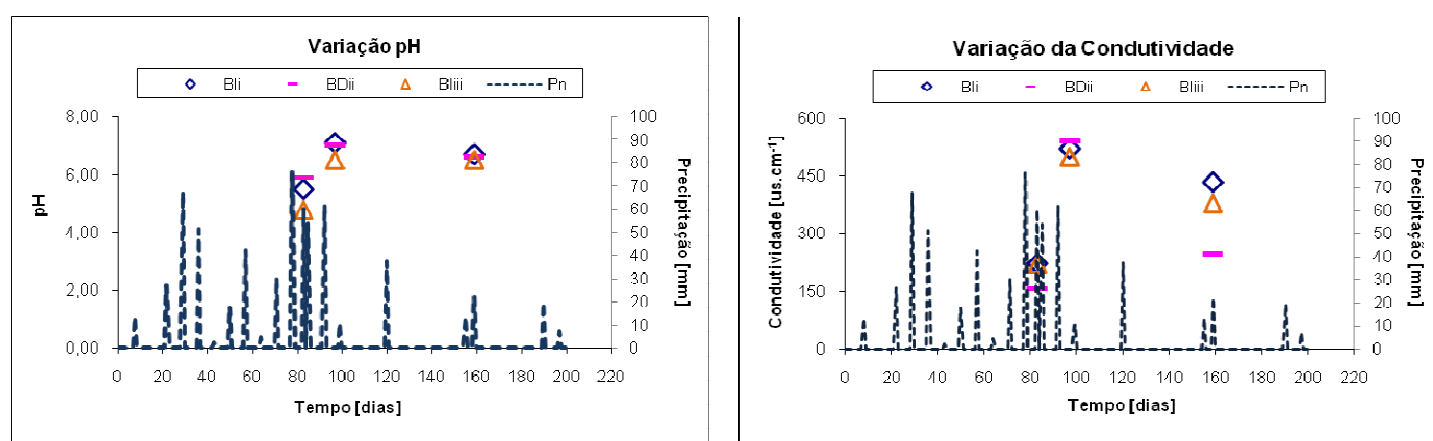


Figura 30 – Representação gráfica da precipitação e do pH e condutividade nas amostras de lixiviados recolhidas.

Sem esquecer que o primeiro ponto nos gráficos corresponde à segunda amostragem de lixiviado, verifica-se uma variação semelhante para as três pilhas (i, ii e iii) e para ambos os parâmetros. Relativamente ao pH, e apesar de ter havido um ligeiro aumento no fim do segundo período de maior pluviosidade (devido provavelmente à libertação da biomassa de alguns elementos alcalinos, como é o caso da amónia), pode-se dizer que este aumentou da fase de degradação rápida para a fase de maturação. No que diz respeito à condutividade, verifica-se que o valor máximo de condutividade é atingido no fim do segundo período de maior pluviosidade, sendo que nos períodos onde se verifica a ocorrência de mais precipitação, os valores de condutividade baixam. Este facto pode

significar que as amostras que apresentam um valor superior, estão mais concentradas em função do menor volume de água recolhido na caixa.

6.2.2.2 CQO

A Carência Química de Oxigénio (CQO) é usada como uma medida do oxigénio equivalente à fracção orgânica da amostra susceptível de ser oxidada por um oxidante químico energético.

O método usado está descrito na Tabela 7 do capítulo 4. O método do refluxo com dicromato é preferível a outros que usem outros oxidantes, devido á sua maior capacidade de oxidação, aplicabilidade a uma grande variedade de amostras e facilidade de manipulação. Os resultados obtidos, apresentam-se na Tabela 31.

Tabela 31 – Resultados da determinação da carência química de oxigénio (CQO) nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.

Amostra	FD	CQO [mg/L]
Lii_1	0,57	571,4
Liii_1	0,57	1180,9
Li_2	3,50	800,0
Lii_2	0,57	838,1
Liii_2	3,50	914,3
Li_4	3,50	888,9
Lii_4	0,57	888,9
Liii_4	0,57	1066,7

Na Figura 31 estão representados graficamente os resultados da Tabela 31, havendo no entanto uma sobreposição com os dados da precipitação ocorrida durante todo o processo de degradação.

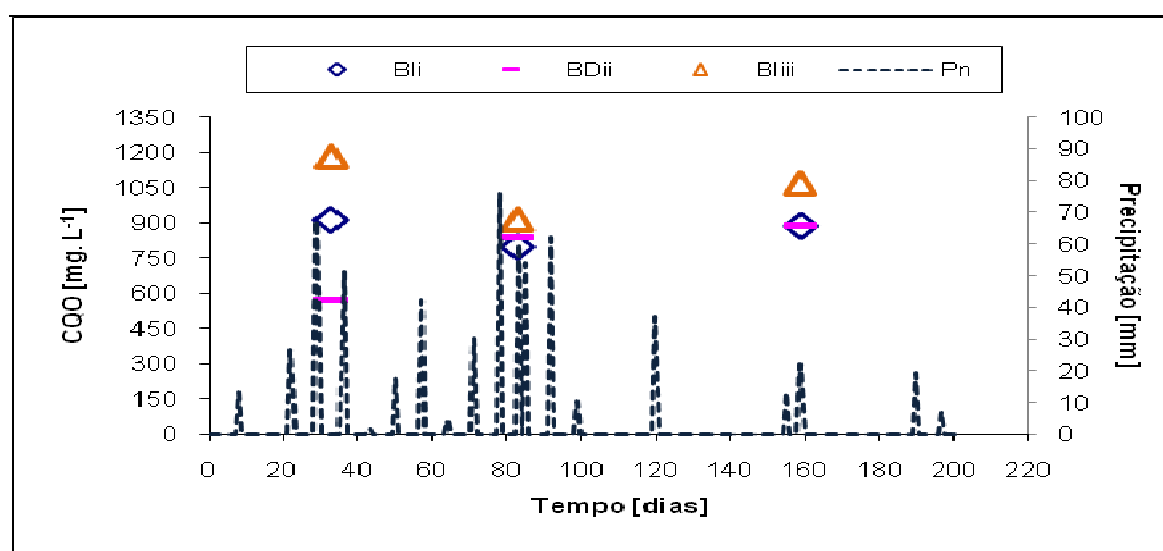


Figura 31 – Representação gráfica dos teores de CQO para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.

Verifica-se que, pela precipitação, existe remoção da matéria orgânica presente nas pilhas, e que essa mesma remoção persiste ao longo do intervalo de tempo em que decorreu o estudo. Apesar de se observarem oscilações no teor de matéria orgânica presente no lixiviado, este assume valores elevados, principalmente na pilha iii, facto justificado pela maior eficácia do processo na degradação do material que compunha esta pilha. Isto é, visto haver uma maior degradação do material, a quantidade de matéria orgânica que foi removida pela água da chuva, é também mais elevada. É de notar, que na segunda amostragem de lixiviado, o teor de matéria orgânica detectado foi ligeiramente inferior (para as três pilhas), quando comparado com as restantes amostragens (primeira e quarta), já que a segunda amostragem foi realizada durante o segundo período de maior pluviosidade, o que causou uma elevada diluição. Deste modo, conclui-se que a lixiviação pela água da chuva vai removendo a matéria orgânica que é convertida nas pilhas, à medida que o processo de biodegradação decorre.

6.2.2.3 Nutrientes

- Fósforo (P)

Para estudar a evolução das concentrações de fósforo no lixiviado da biomassa, procedeu-se a determinação do fósforo total, uma vez que as amostras recolhidas continham partículas em suspensão e havia interesse em conhecer a sua composição global e não somente a fracção solúvel.

A concentração de fósforo nas amostras de lixiviado e nos padrões foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica após digestão ácida, consoante o método descrito na Tabela 7 do capítulo 4.

Na Tabela 32 apresentam-se as leituras para os vários padrões, onde se obteve a recta de calibração, por regressão linear.

Tabela 32 - Resultados para os padrões de fósforo utilizados e respectivas rectas de calibração.

	Concentração inicial dos padrões [ppm]	Concentração final* dos padrões [ppm]	Abs [nm]	Recta de calibração
Calibração 1	0	0	0,009	$y = 0,5936 x + 0,0078$ $R^2 = 0,9995$
	0,1	0,093	0,065	
	0,2	0,173	0,112	
	0,5	0,436	0,258	
	1,0	0,865	0,525	
Calibração 2	0	0	0,003	$y = 0,6824 x + 0,0061$ $R^2 = 0,9997$
	0,1	0,094	0,067	
	0,2	0,175	0,133	
	0,5	0,436	0,304	
	1,0	0,865	0,595	

* Após digestão e neutralização.

Na Tabela 33 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de fósforo nas amostras de lixiviado das pilhas i, ii e iii.

Tabela 33 - Resultados da determinação do teor do fósforo nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.

Amostra	Calibração	FD	Abs [nm]	P lixiviado [ppm]
Água da chuva_2	1	4	0,025	0,031
Lixiviados das pilhas	Li_1	1	4	0,032
	Lii_1	1	4	0,013
	Liii_1	1	4	0,570
	Li_2	1	4	0,026
	Lii_2	1	4	0,029
	Liii_2	1	4	0,409
	Li_4	2	4	0,193

Lii_4	2	4	0,070	0,322
Liii_4	2	4	0,806	4,726

Na Figura 32 estão representados graficamente os resultados da Tabela 33, havendo no entanto uma sobreposição com os dados da precipitação ocorrida durante todo o processo de degradação.

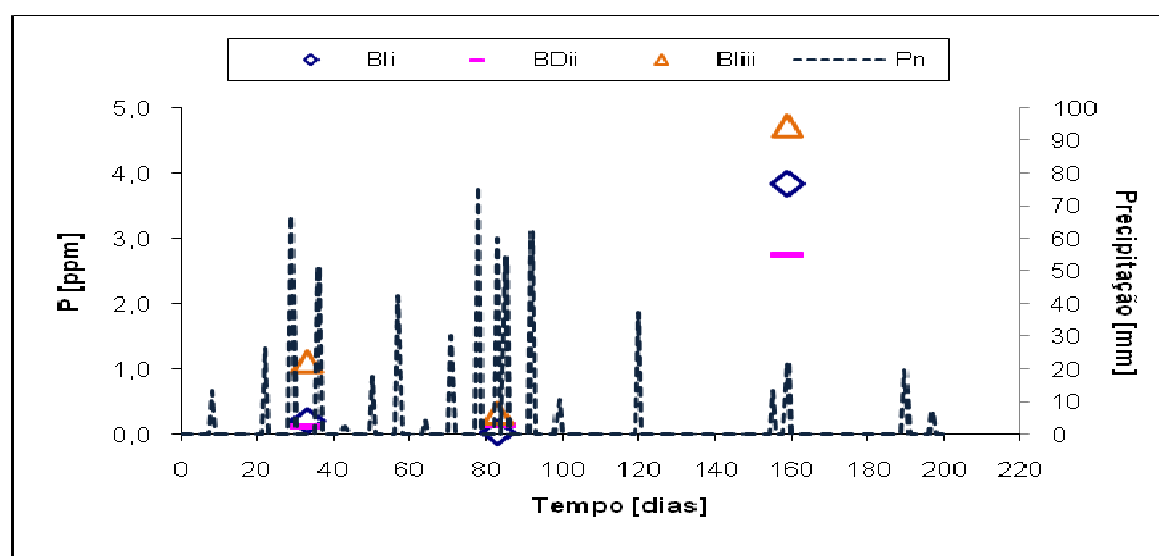


Figura 32 - Representação gráfica dos teores de P para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.

Verifica-se que o teor de fósforo nas amostras de lixiviado é mais baixo nos períodos de maior pluviosidade, aumentando consideravelmente quando esta é mais baixa ou até mesmo inexistente, o que significa que as amostras referentes às duas primeiras amostragens, se encontravam diluídas, quando comparadas com as amostras referentes à quarta amostragem, que se encontravam mais concentradas em função da evaporação e do menor volume de água recolhido na caixa.

Sabendo qual a precipitação acumulada durante amostragens, é possível estimar qual a massa de fósforo que foi lixiviada pela precipitação durante o período de recolha da amostra.

É de notar que as duas primeiras amostras de lixiviado foram recolhidas durante dois períodos de precipitação intensa, enquanto que a quarta amostragem foi efectuada com um intervalo de tempo superior, comparativamente com a primeira e a segunda amostragens. Sabendo a concentração de fósforo no lixiviado (C_p) (vide Tabela 33) e sabendo a precipitação acumulada durante o período em que decorreu a amostragem (P_n), é possível estimar qual a massa de fósforo que é lixiviada durante o período de

amostragem por metro quadrado da pilha ($P_{removido}$) (Equação 21). Na Tabela 34 são apresentados os resultados obtidos.

$$P_{removido} \left[\frac{mg}{m^2 \cdot dia} \right] = C_p \left[\frac{mg}{dm^3} \right] \times \frac{1000}{1} \left[\frac{dm^3}{m^3} \right] \times P_n \left[\frac{m}{dia} \right] \quad \text{Equação 21.}$$

Tabela 34 – Massa de fósforo que foi removido pela água da chuva por m^2 de pilha.

Período de amostragem	Tempo [dias]	P_n [$m \cdot dia^{-1}$]	$P_{removido}$ [$mg \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$]		
			Bli	BDii	Bliii
21-11-2008 a 10-12-2008	32	0,0052	1,1	0,2	20,0
09-01-2009 a 30-01-2009	83	0,0072	0,9	1,0	19,9
20-03-2009 a 16-04-2009	159	0,0013	1,4	0,4	6,1

O dia da recolha do lixiviado corresponde a um determinado tempo de degradação, pelo que na Figura 33 encontram-se esquematizados graficamente, os valores presentes na Tabela 34, e referentes ao fósforo removido pela água da chuva durante os diferentes períodos de amostragem.

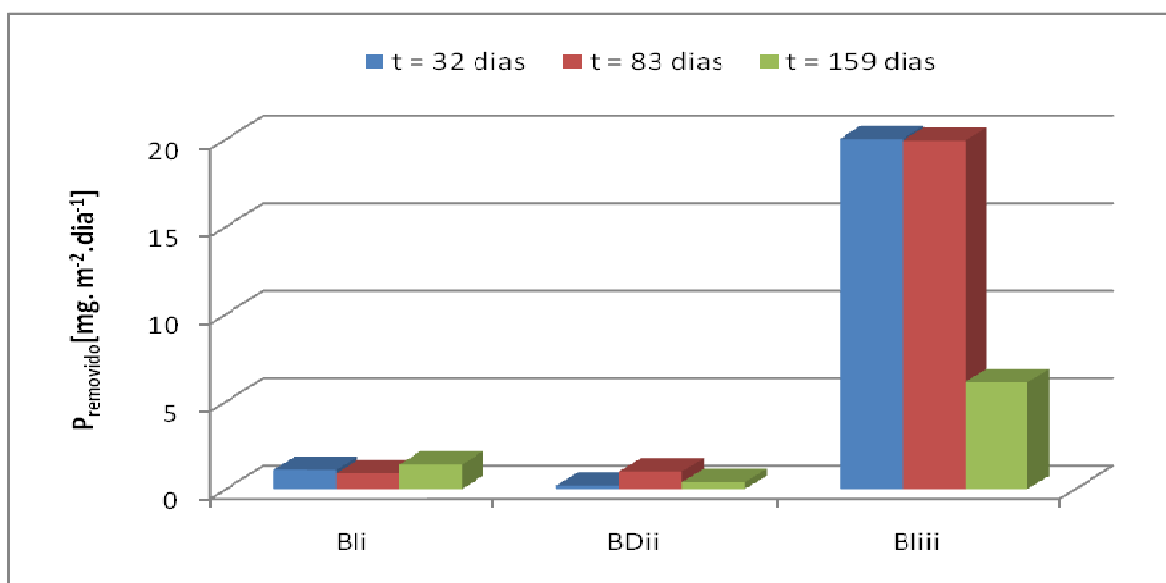


Figura 33 – Representação gráfica da massa de fósforo removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.

Pela Figura 33, verifica-se que a massa de fósforo removida diariamente da biomassa das pilhas pela precipitação, durante cada período de amostragem, assume valores baixos. As variações verificadas para a pilha i e ii são pequenas, pelo que podem estar associadas a erros de determinação. No entanto, valores mais baixos para a terceira amostragem (como é o caso da pilha iii) podem significar uma menor concentração do

elemento nas pilhas, uma vez que o material já foi sujeito a lixiviação por parte da água da chuva e as reacções de degradação não são tão intensas como no início do processo. Valores de remoção mais elevados para o terceiro período de amostragem (como é o caso da pilha i), podem significar uma acumulação do elemento na pilha.

É de notar também que os valores mais elevados pertencem à pilha iii, o que era de esperar já que é uma pilha composta maioritariamente por silvas (*Rubus spp.*) e estevas (*Cistus salvifolius*), e como se pode verificar pela Tabela 18 da secção 6.2.1.3, estas são espécies com uma composição rica neste elemento.

- Azoto (N_{kj})

A concentração de azoto nas amostras de lixiviado e nos padrões foi determinada com recurso a um eléctrodo selectivo, consoante o método descrito na Tabela 7 do capítulo 4.

Ao logaritmo da concentração (ppm) da gama de padrões digeridos, em função da diferença de potencial (mV) obtida, foi ajustada uma recta de calibração (por regressão linear), referida na Tabela 35.

Tabela 35 - Resultados para os padrões de azoto utilizados e respectivas rectas de calibração.

	Concentração inicial dos padrões [ppm]	Concentração final* dos padrões [ppm]	Potencial [mV]	Recta de calibração
Calibração 1	1	0,4	-70,3	$y = -32,687x - 81,382$ $R^2 = 0,9885$
	10	4,5	-98,8	
	100	40,0	135,9	
Calibração 2	1	0,4	-88,2	$y = -42,007x - 103,83$ $R^2 = 0,9998$
	10	3,7	-127,2	
	100	39,7	-171,3	

* Após digestão e destilação.

Na Tabela 36 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de azoto nas amostras de lixiviado das pilhas i, ii e iii.

Na Figura 34 estão representados graficamente os resultados da Tabela 36, havendo no entanto uma sobreposição com os dados da precipitação ocorrida durante todo o processo de degradação.

Tabela 36 - Resultados da determinação do teor do azoto nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.

Amostra	Calibração	Potencial [mV]	N _{kj} lixiviado [ppm]	
Água da chuva_2	1	-52,4	0,3	
Lixiviados das pilhas	Li_1	1	-103,7	11,6
	Lii_1	1	-79,6	2,1
	Liii_1	1	-80,2	2,2
	Li_2	1	-122,6	44,9
	Lii_2	1	-93,9	6,3
	Liii_2	1	-94,8	6,2
	Li_4	2	-144,6	35,5
	Lii_4	2	-112,3	4,7
	Liii_4	2	-113,1	4,4

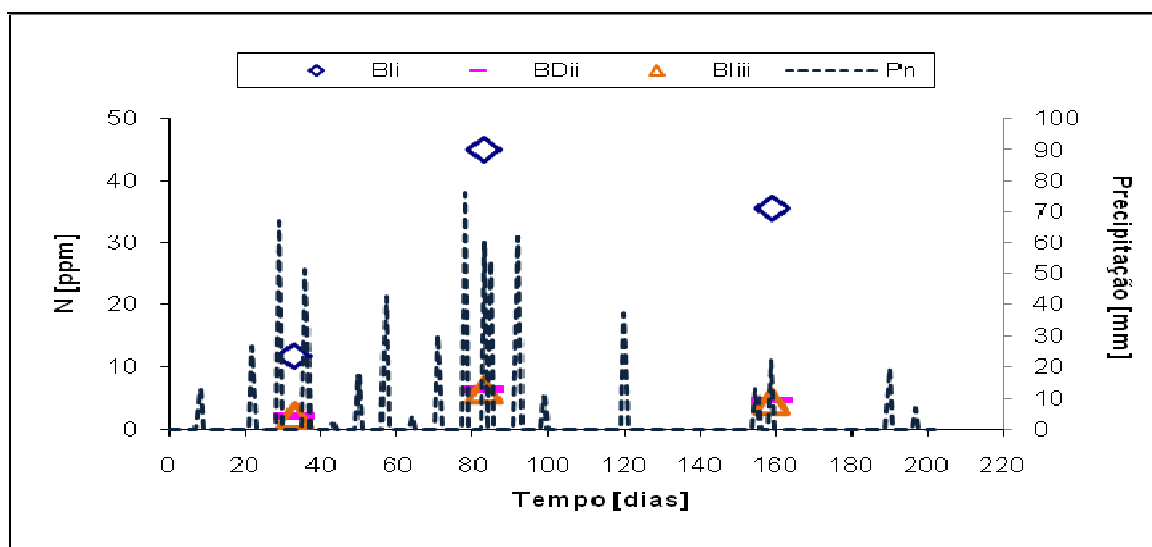


Figura 34 - Representação gráfica dos teores de N para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.

É possível verificar pela Figura 34, que os teores de azoto referentes às pilhas ii e iii, quando comparados com os teores de azoto referentes à pilha i (tojo inteiro), são bastante inferiores. Pela Tabela 20 presente na secção 6.2.1.3, foi possível verificar que a espécie de tojo era a segunda espécie cujo teor em azoto era mais elevado. No entanto, era de esperar que os valores para a pilha i fossem inferiores, quando comparados com os valores obtidos para a pilha iii (silvado inteiro), uma vez que a

biomassa da pilha iii é constituída por espécies de acácia, silva, e esteva (espécies com uma composição rica em azoto). Deste modo, estima-se que tenha existido outro factor inerente ao processo, que não contabilizado e que alterou o teor de azoto presente nas amostras de lixiviado.

Do mesmo modo que para o fósforo, é possível estimar qual a massa de azoto que é lixiviada durante amostragens por metro quadrado da pilha ($N_{removido}$) (Equação 22). É de notar, o facto de as duas primeiras amostras de lixiviado terem sido recolhidas durante dois períodos de precipitação intensa, enquanto que a quarta amostragem foi efectuada com um tempo de intervalo maior, comparativamente com a primeira e a segunda amostragens. Sabendo que concentração de azoto no lixiviado (C_N) (vide Tabela 36) e a precipitação acumulada durante os diferentes períodos de amostragens (P_n), determina-se a quantidade de azoto que é removida pela água da chuva. Na Tabela 37 são apresentados os resultados obtidos.

$$N_{removido} \left[\frac{g}{m^2 \cdot dia} \right] = C_N \left[\frac{mg}{dm^3} \right] \times \frac{1}{1000} \left[\frac{g}{mg} \right] \times \frac{1000}{1} \left[\frac{dm^3}{m^3} \right] \times P_n \left[\frac{m}{dia} \right] \quad \text{Equação 22.}$$

Tabela 37 – Massa de azoto que foi removido pela água da chuva por m² da pilha.

Período de amostragem	Tempo [dias]	P_n [m.dia ⁻¹]	$N_{removido}$ [g. m ⁻² .dia ⁻¹]		
			Bli	BDii	Bliai
21-11-2008 a 10-12-2008	32	0,0052	0,06	0,01	0,01
09-01-2009 a 30-01-2009	83	0,0072	0,32	0,05	0,04
20-03-2009 a 16-04-2009	159	0,0013	0,04	0,01	0,01

O dia da recolha do lixiviado corresponde a um determinado tempo de degradação, pelo que na Figura 35 encontram-se esquematizados gráficamente, os valores presentes na Tabela 37, e referentes ao fósforo removido pela água da chuva durante os diferentes períodos de amostragem.

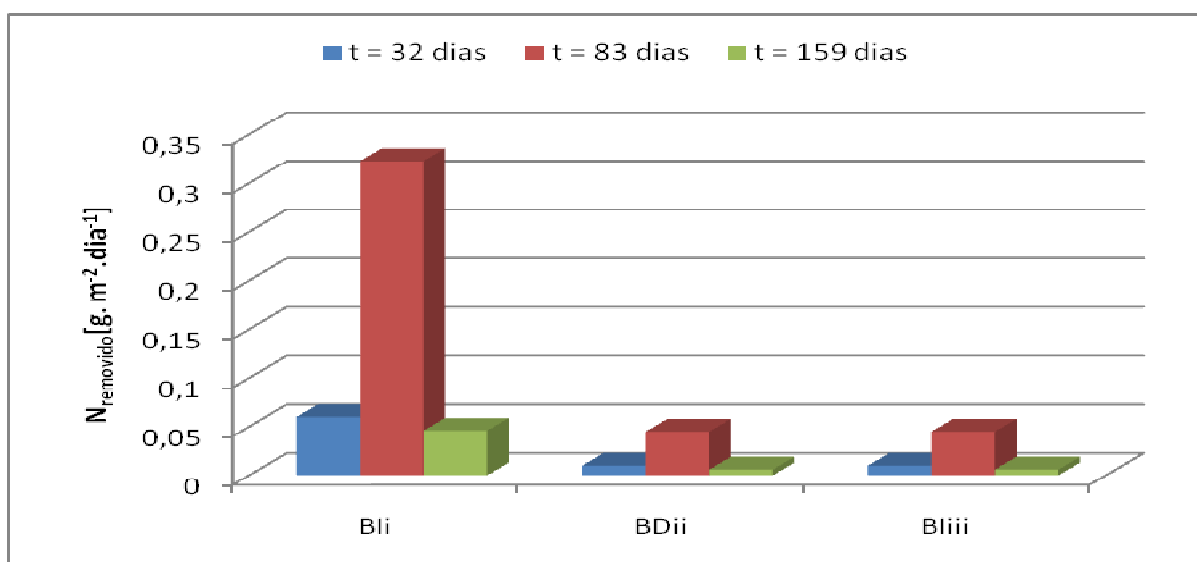


Figura 35 - Representação gráfica da massa de azoto removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.

Pela Figura 35, verifica-se que a massa de azoto removida diariamente da biomassa das pilhas pela precipitação, durante as amostragens, assume na segunda amostragem o valor mais elevado, para as três pilhas (i, ii e iii). A segunda amostragem foi efectuada durante o período de maior pluviosidade ($P_n = 0,0072 \text{ m.dia}^{-1}$), o que significa que o processo de remoção do elemento pela precipitação, depende do volume de água que atravessa a pilha de biomassa verificando-se uma relação linear entre a precipitação e a massa lixiviada.

Ao contrário do que seria de esperar, as maiores quantidades de azoto são removidas no tojo inteiro (Bli). Esta discordância pode dever-se a algum factor desconhecido, que explique os valores mais elevados medidos, que não podem ser explicados pelo fenómeno da lixiviação.

- Cloreto (Cl^-)

A concentração de cloreto nas amostras de lixiviados e nos padrões foi determinada com recurso a um eléctrodo selectivo, consoante o método descrito na Tabela 7 do capítulo 4.

Ao logaritmo da concentração (ppm) da gama de padrões digeridos, em função da diferença de potencial (mV) obtida, foi ajustada uma recta de calibração (por regressão linear), referida na Tabela 38.

Tabela 38 – Resultados do eléctrodo para os padrões de cloro utilizados e respectiva recta de calibração.

	Concentração dos padrões [ppm]	Potencial [mV]	Recta de calibração
Calibração 1	10	236,0	$y = -56,000 x + 292,000$ $R^2 = 1,000$
	100	180,0	
	1000	124,0	
Calibração 2	10	225,0	$y = -55,950 x + 280,933$ $R^2 = 1,000$
	100	169,0	
	1000	131,1	

Na Tabela 39 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor em cloretos nas amostras de lixiviados das pilhas i, ii e iii.

Na Figura 36 estão representados graficamente os resultados da Tabela 39, havendo no entanto uma sobreposição com os dados da precipitação ocorrida durante todo o processo de degradação.

Tabela 39 - Resultados da determinação do teor de cloro nas amostras de lixiviado das pilhas e na água da chuva.

Amostra	Calibração	Potencial [mV]	Cl ⁻ lixiviado [ppm]
Água da chuva_2	1	234,0	10,86
Lixiviados das pilhas	Li_1	1	181,0
	Lii_1	1	170,0
	Liii_1	1	160,0
	Li_2	1	190,0
	Lii_2	1	185,0
	Liii_2	1	180,0
	Li_4	2	182,3
	Lii_4	2	170,0
	Liii_4	2	294,0

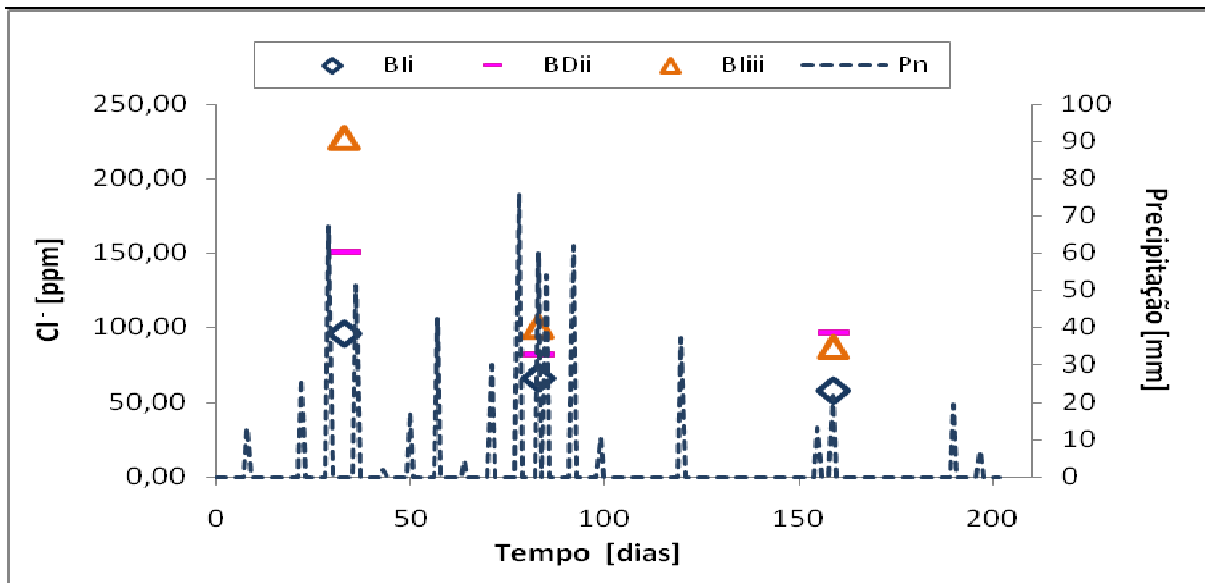


Figura 36 - Representação gráfica dos teores de Cl^- para as amostras de lixiviados referentes às pilhas i, ii e iii, e da precipitação ocorrida em Vilamar.

É possível verificar pela Figura 36 que a concentração do elemento nas amostras diminui com a precipitação, o que denota a ocorrência de diluição. No entanto, à medida que o processo decorre, a concentração do ião cloreto no lixiviado não aumenta, o que significa que a libertação do elemento pelo processo de degradação, diminui ao longo do tempo do processo. Na pilha i foram determinadas concentrações de Cl^- inferiores às restantes pilhas.

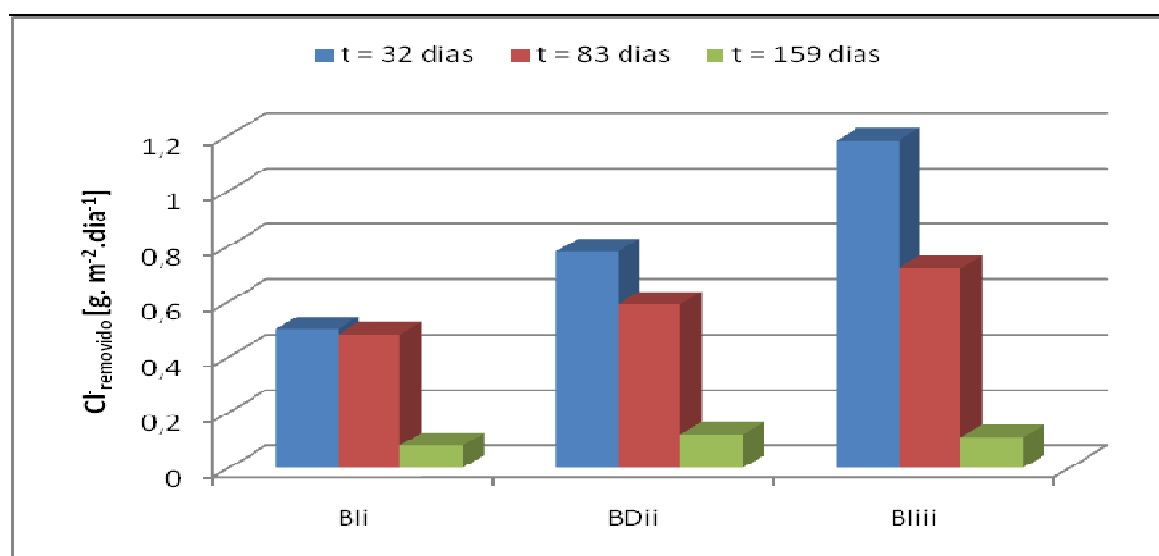
No seguimento do que foi feito para o fósforo e o azoto, sabendo a concentração de Cl^- no lixiviado (C_{Cl^-}) (vide Tabela 39) e a precipitação acumulada durante os diferentes períodos de amostragem (P_n), estima-se a quantidade do ião cloreto que é removida pela água da chuva nos diferentes períodos de amostragem ($\text{Cl}^-_{\text{removido}}$) (Equação 23). Na Tabela 40 são apresentados os resultados obtidos.

$$\text{Cl}^-_{\text{removido}} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} \right] = C_{\text{Cl}^-} \left[\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right] \times \frac{1}{1000} \left[\frac{\text{g}}{\text{mg}} \right] \times \frac{1000}{1} \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3} \right] \times P_n \left[\frac{\text{m}}{\text{dia}} \right] \quad \text{Equação 23.}$$

O dia da recolha do lixiviado corresponde a um determinado tempo de degradação, pelo que na Figura 35 encontram-se esquematizados graficamente, os valores presentes na Tabela 40, e referentes ao fósforo removido pela água da chuva durante os diferentes períodos de amostragem.

Tabela 40 - Massa de Cl^- que foi removido pela água da chuva por m^2 da pilha.

Período de amostragem	Tempo [dias]	$P_n [\text{m} \cdot \text{dia}^{-1}]$	$\text{Cl}^-_{\text{removido}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}]$		
			Bli	BDii	Bliii
21-11-2008 a 10-12-2008	32	0,0052	0,50	0,78	1,18
09-01-2009 a 30-01-2009	83	0,0072	0,48	0,59	0,72
20-03-2009 a 16-04-2009	159	0,0013	0,08	0,12	0,11

Figura 37 - Representação gráfica da massa de Cl^- removida pela água da chuva, nos diferentes períodos de amostragem.

Pela Figura 37, é possível observar que a massa de Cl^- removida pela precipitação, varia entre amostragens, assumindo na primeira amostragem o valor mais elevado, para as três pilhas (i, ii e iii). A tendência decrescente que é verificada entre amostragens, pode significar que o processo de remoção do Cl^- pela água da chuva é mais eficiente durante as primeiras chuvadas e no início do processo de degradação.

Os valores mais elevados verificam-se para a pilha iii (silvado inteiro), o que pode significar que o material que constitui esta pilha caracteriza-se por ter este elemento em maiores quantidades, quando comparado com o material que constitui as pilhas i e ii.

- Elementos Solúveis: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Sódio (Na) e Potássio (K)

A concentração de Mg, Ca e Na nas amostras de lixiviado e nos padrões foi determinada com recurso a um espectrofotómetro de absorção atómica. Para a determinação do K, foi usado um espectrofotómetro de emissão atómica.

Os dados obtidos nos lixiviados das pilhas i, ii e iii, referentes aos elementos solúveis encontram-se nas Tabelas 41, 42 e 43, respectivamente.

É de notar que as amostragens foram efectuadas durante os períodos de maior pluviosidade.

Tabela 41 – Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha i, tojo destróado.

Tempo [dias]	Bli			
	Mg [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]
33	1,9	3,7	1,2	20,4
83	1,2	10,5	1,3	19,3

Tabela 42 – Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha ii, tojo inteiro.

Tempo [dias]	BDii			
	Mg [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]
33	5,3	5,5	2,2	57,1
83	1,8	5,0	1,3	36,5

Tabela 43 - Resultados obtidos para os elementos solúveis presentes nos lixiviados referentes à pilha iii, silvado destróado.

Tempo [dias]	Bliii			
	Mg [ppm]	Ca [ppm]	Na [ppm]	K [ppm]
33	6,6	6,3	2,1	48,1
83	6,2	7,3	1,2	27,7

Pelos dados obtidos até este ponto, é possível dizer com certeza que houve alteração da composição do material que compunha as pilhas. Deste modo, e ao comparar as tabelas 41, 42 e 43, verifica-se que para todas as pilhas há uma diminuição da concentração dos elementos solúveis no lixiviado, com excepção do cálcio nas pilhas referentes ao tojo. Isto pode significar que com a precipitação, as amostras se encontram diluídas, ou que efectivamente, a libertação destes compostos nas pilhas diminuiu com o decorrer do processo de lixiviação. O que seria de esperar, já que os elementos ao serem removidos da pilha por lixiviação, deixam de permanecer na mesma, havendo diminuição de concentração numa recolha posterior. É de notar, no entanto, que mais uma vez e como seria de esperar, foi na pilha i que foram determinadas concentrações inferiores, quando comparadas com as concentrações obtidas para as restantes pilhas.

6.2.3 Amostras de solos

Com o intuito de avaliar o efeito sobre a qualidade do solo, já que os diferentes tratamentos envolvem a lixiviação de compostos vegetais para os solos adjacentes, foi elaborado um trabalho com o objectivo de analisar o impacto que a constituição das pilhas e o processo de degradação, têm nos solos.

Apresenta-se neste ponto um resumo dos resultados que foram determinados por Lima (2009) nas amostras de solo recolhidas nos locais de colheita das plantas, que servem de referência para as características do solo local, e dos solos recolhidos por amostragens sob as pilhas de biomassa, que reflectem o efeito da lixiviação da biomassa sobre o solo.

A condutividade eléctrica do solo reflecte a abundância de iões ligados às partículas do solo que podem ser trocados com a água que é adicionada ao solo. Embora todas as amostras de solo (controlo e pilhas) originassem soluções com pequenas diferenças de pH (5,1 a 5,9), verificou-se que as amostras de solo por baixo das pilhas deram origem a soluções com condutividade superior às do controlo, indicando um aumento da concentração de iões retidos no solo.

Como já foi referido, a abundância e a diversidade de microrganismos são indicadoras da qualidade do solo. A contagem dos microrganismos que se desenvolveram num meio tão selectivo, que permite o crescimento de bactérias, fungos e leveduras, indicaram que algumas espécies de bactérias são mais abundantes nas amostras de solo colhidas sob as pilhas, relativamente ao controlo.

Várias enzimas têm um papel fundamental na decomposição dos materiais que dão origem à fracção orgânica do solo – húmus. Este material é de grande importância na manutenção da estrutura do solo e a sua fertilidade, libertando gradualmente nutrientes que favorecem a actividade microbiológica e o crescimento das plantas. Um grupo de enzimas, incluindo estereases, proteases e lipases, foi determinado pelo teste de hidrólise do diacetato de fluorescina. Verificou-se que a actividade deste grupo era maior sob as pilhas que continham silvas (iii e iv), enquanto que sob as pilhas que continham tojo, a actividade medida foi idêntica à do controlo do solo do local. Pelo contrário a actividade da desidrogenase mais alta foi registada sob uma pilha com tojo (i). As actividades das fosfatase ácida e alcalina, registaram aumentos em todas as amostras colhidas sob as pilhas, especialmente sob as pilhas de biomassa destroçada (ii e iv). Assim as pilhas de biomassa, em particular a que foi destroçada, favorecem a disponibilização de fósforo no solo, contribuindo para aumentar a sua fertilidade.

7 Considerações finais

Ao longo dos tempos, a utilização da biomassa do sub-coberto florestal para a produção de um condicionador de solos, tem vindo a cair em desuso. O retomar desta prática na actualidade, está condicionado por aspectos económicos associados à produção e/ou venda do produto final. No presente trabalho, é sugerido que o processo produtivo se desenrole na própria floresta, e que o produto final – condicionador de solo natural – seja aplicado no solo florestal próximo, procurando assim minimizar os impactes económicos e ambientais associados ao seu transporte e aplicação. Independentemente do destino a dar ao condicionador é importante incentivar esta prática, com o intuito de diminuir as consequências associadas à aplicação excessiva no solo de adubos azotados de síntese.

Neste capítulo vão ser referidas quais as principais conclusões que se podem retirar da realização deste trabalho (secção 7.1), sendo efectuadas sugestões para o desenvolvimento de aspectos que possam ser efectuados em trabalhos futuros (secção 7.2).

7.1 Conclusões relevantes

Da realização deste estudo, com vista à avaliação do desenvolvimento do processo de degradação da biomassa do sub-coberto florestal, verificou-se que o processo é em muito influenciado pelo pré-tratamento efectuado ao material que é sujeito a degradação, uma vez que nas pilhas compostas por material destocado (comparativamente com as pilhas compostas por material inteiro), existe uma maior compactação do material, o que promove a criação de condições de humidade e temperatura favoráveis ao crescimento e desenvolvimento dos microrganismos necessários à degradação. É ainda de notar, que quanto menor é o tamanho do material, maior é a área específica de exposição disponível para a degradação por parte dos microrganismos, pelo que uma maior área de exposição favorece o crescimento dos mesmos, havendo por isso degradação do material.

Relativamente à colocação das pilhas na floresta, conclui-se que é uma boa opção já que devido ao processo de lixiviação da biomassa, a perda dos nutrientes associada ao uso da biomassa é atenuada. Por outro lado, e devido ao facto das pilhas estarem sujeitas às condições meteorológicas do local, o tempo de duração do processo de degradação é elevado, o que pode ser um factor limitativo para a escolha do processo a decorrer na floresta.

Pela análise aos nutrientes presentes na biomassa, verificou-se que existe uma acumulação de fósforo e azoto nas pilhas, ao longo do tempo em que decorre o fenómeno da degradação, sendo as espécies como a silva, a esteva, o pinheiro e a acácia, as detentoras dos teores mais elevados destes elementos na sua composição. No entanto, e relativamente aos compostos solúveis, verifica-se que o processo de lixiviação não remove os elementos com a mesma eficácia, o que pode significar que a lixiviação da biomassa é influenciada pela biodegradabilidade do material.

Pela análise da composição química das amostras da biomassa das pilhas compostas por material destroçado, e admitindo que ao longo do processo não houve transferências de material do solo para a pilha, pode-se concluir que houve degradação do material, uma vez que os teores de celulose, hemicelulose, lenhina e extractáveis diminuem ao longo do tempo.

Com a realização dos testes de respirometria e do teste de fitotoxicidade foi possível verificar que para as pilhas ii e iv, se obteve um resíduo estabilizado, havendo no entanto a necessidade de dosear a aplicação do resíduo obtido no solo, já que pela análise da relação C/N foi possível verificar que se trata de um resíduo desequilibrado o que quando aplicado no solo pode causar problemas ao nível do desenvolvimento e crescimento das plantas, já que pode captar o azoto presente no solo.

No que diz respeito às amostras de lixiviado, e analisando com a precipitação acumulada entre amostragens, verificam-se pequenas variações para o fósforo, que podem estar apenas associadas a erros de determinação. No entanto verificam-se valores mais baixos para a terceira amostragem ($t = 159$ dias) e para a pilha iii (silvado inteiro), o que pode significar uma concentração do elemento mais baixa nas pilhas, uma vez que para além do material já ter sido sujeito a lixiviação por parte da água da chuva, as reacções de degradação não são tão intensas, como no início do processo. No caso do azoto a remoção depende da precipitação, ou seja, no período de maior pluviosidade é onde se verifica uma maior remoção. Relativamente ao ião cloreto, a tendência que é verificada é decrescente, o que pode significar que o processo de remoção do Cl^- pela água da chuva é mais eficiente durante as primeiras chuvas. Fazendo uma comparação entre pilhas, verifica-se que os valores mais elevados dos elementos (totais e solúveis) se verificam para a pilha iii (silvado inteiro), como era de esperar, já que as espécies mais abundantes na pilha são as silvas e as estevas. No entanto, no lixiviado proveniente da pilha i, e para o qual foram medidas condutividades eléctricas semelhantes às das outras pilhas, verificam-se os valores mais elevados da massa de azoto lixiviada. Esta discrepância leva a supor que existirá um factor desconhecido que explique os valores mais elevados

de condutividade e de azoto medidos nos lixiviados da pilha i, e que não podem ser explicados pelo mecanismo de lixiviação directa da biomassa pela água da chuva.

Conclui-se portanto que se trata de um processo com algumas limitações, mas eficiente no que diz respeito à produção de um condicionador passível de ser aplicado nos solos.

Em termos legislativos, conclui-se que ainda há muito trabalho a ser feito, no sentido de promover a utilização desta prática para a produção de correctivos orgânicos a aplicar no solo.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em conta os resultados obtidos neste trabalho e o conhecimento adquirido ao longo do mesmo, verifica-se a necessidade de exploração de alguns aspectos, dos quais se destacam:

- o estabelecimento de um calendário de amostragens mais regular, de forma a ser possível uma avaliação mais exacta da evolução da degradação do material;
- a constituição de um sistema de amostragens (quer para amostras de biomassa, quer para amostras de lixiviado) fixo, por forma a minimizar as possíveis interferências dos operadores no processo;
- medir a emissão de gases com potencial efeito de estufa para a atmosfera, nomeadamente, metano;
- a avaliação da interferência, no processo de degradação, do uso de uma protecção nas pilhas por forma a evitar as perdas de material com o vento e a precipitação;
- avaliar o efeito da incorporação do material degradado no solo florestal e o efeito da lixiviação para o solo nos locais da floresta cobertos com pilhas em degradação, sobre os diferentes aspectos: composição química, actividade microbiológica e produção vegetal;
- a realização de uma análise do custo-benefício aos processos envolvidos na produção de um condicionador de solos a partir da biomassa do sub-coberto florestal, de forma a avaliar qual o impacto desta prática ao nível ambiental, social e económico.

Pelo exposto anteriormente, verifica-se que a produção de um condicionador para aplicação nos solos a partir da biomassa de arbustos na floresta, possui ainda uma janela de investigação alargada.

Referências bibliográficas

- Almendros, G., Dorado, J., González-Vila, F.J., Blanco, M.J., Lankes, U., 2000. ¹³C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. *Soil Biology & Biochemistry*.
- Bao, F.C., Jiang, Z.H., Jiang, X.M., Lu, X.X., Luo, X.Q., Zhang, S.Y., 2001. *Differences in properties between juvenile wood and mature wood in 10 species grown in China*. *Wood Science and Technology*.
- Prévosto, B., Ripert, C., Bousquet-Mélou, A., *Impact de différents types de travaux sylvicoles et de la gestion des rémanents sur la régénération et la végétation au sol d'un peuplement de pin d'Alep*. Dodelin, B., Eynard-Machet, R., Athanaze, P., André, J., 2000. *Les Rémanents en foresterie et agriculture*. Lavoisier.
- Borkert, C.M., Gaudêncio, C.A., Pereira, J.E., Pereira, L.R., Júnior, A.O., 2003. *Nutrientes minerais na biomassa da parte aérea em culturas de cobertura de solo*. Universidade Federal de Viçosa.
- Björn D. L., Ihrmark, K., Boberg, J., Trumbore, S.E., Högborg, P., Stenlid, J., Finlay, R.D., 2006. *Spatial separation of litter decomposition and mycorrhizal nitrogen uptake in a boreal forest*. *New Phytologist*.
- Brinton, W.F., Jr., Evans E., Droffner M.L., Brinton R.B., 1995. *Standardized test for evaluation of compost self-heating*. Biocycle
- Brito, L. M., 2007. *Manual de Compostagem da Escola Superior Agrária de Ponte de Lima*, Escola Superior Agrária, Instituto Superior de Viana do Castelo. Acedido em Setembro de 2009. Disponível em URL: http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual_de_compostagem%20capa.htm
- CONFRAGI, Glossário, 2002. Acedido em Outubro de 2009. Disponível em URL: <http://www.confagri.pt/Ambiente/Glossario/>
- Cerveira, A.F.S., 2008. *Compostagem Doméstica Aplicada a uma Escola EB 2,3*. Universidade de Aveiro.
- Decisão da Comissão 2006/799/CE – Requisitos ecológicos para atribuição do Rótulo Ecológico comunitário aos correctivos de solos
- Decreto- Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro – Estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas.
- Decreto-Lei nº 16/09, de 14 de Janeiro
- Directiva 2001/77/CE, de 27 de Setembro de 2001

Don, A., Kalbitz, K., 2005 *Amounts and degradability of dissolved organic carbon from foliar litter at different decomposition stages*. Soil Biology & Biochemistry.

Esteves, B., 2007. *Caracterização Química da Madeira*. Acedido em Maio 2009. Disponível em URL: <http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm>

ENCNB – Estratégia Nacional de Conservação da Natureza e da Biodiversidade. Acedido em Março de 2009. Disponível em URL: <http://www.dre.pt/pdf1sdip/2001/10/236B00/64256451.PDF>

Eur-lex - C(2006) 5369 disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:325:0028:0034:PT:PDF>

Ferrer, A. S., Lima, F.V., Gómez, R. B., 2005. *The use of respiration indices in the composting process: a review*. Waste Management & Research.

Gomes, A. P., 2001. *Fundamentos de Compostagem de Resíduos Sólidos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

Gómez, R.B., Lima, F.V., Ferrer, A.S., 2006. *The use of respiration índices in the composting process: a review*. Waste Management & Research, 24, p. 37-47

Gotaas, H.B., 1956. *Composting, sanitary disposal and reclamation of organic wastes*. World Health Organization, Geneva.

Gregory, M.M., Schmit, J.P., 2007. *Fungal Biodiversity: What do we know? What can we predict?*. Springer Science.

Guidi, W., Tozzini, C., Bonari, E., 2009. *Estimation of chemical traits in poplar short-rotation coppice at stand level*. Biomass & Bioenergy.

Haug, R. T., 1993. *The Practical Handbook of Composting Engineering*.

Heerenklage, J., Stegmann, R., 2005. *Analytical methods for the determination of the biological stability of waste samples*. Environmental Sanitary Engineering Centre.

Jardim Botânico da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2007. Acedido em Abril de 2009. Disponível em URL: www.jb.utad.pt

Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D., Bakker, R.R., 2002 *Biomass leachate treatment by reverse osmosis*. Fuel Processing Technology.

Leitão, N., 2009 *Matos Mediterrânicos*. Naturalink. Acedido a 20 Abril de 2009. Disponível em URL: <http://naturaalink.sapo.pt/article.aspx?menuid=2&exmenuid=76&bl=1&cid=9296>

Lima, A.I.G., 2009. *Relatório de actividades Maio/Junho*. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

M.A.D.R.P., Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas – A.N.F., Autoridade Florestal Nacional, 2009. *Estratégia Nacional para as Florestas, 2006*. Acedido em Maio de 2009. Disponível em URL: <http://www.afn.min-agricultura.pt/portugal/gestao-florestal/ppf/estrategia-nacional-para-as-florestas>

- Mahmoudkhani, M., Richards, T., Theliander, H., 2007. *Sustainable use of biofuel by recycling ash to forests: treatment of biofuel ash*. Environmental Science Technology.
- Martins, N. D., 2008. *Avaliação da biodegradabilidade de resíduos através do seu teor em lenhina*. Tese para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Sanitária. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Universidade Nova de Lisboa.
- Mustin, M., 1987. *Le compost, gestion de la matière organique*. Editions François Dubusc, Paris.
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., 2008. *Tratamento Biológico – Compostagem*. Apontamentos teóricos da disciplina de Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos. Universidade de Aveiro
- Oliveira, E.M.S.R., 2007. *Efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a composição da biomassa de arbustos recolhidos na floresta na região Litoral-Centro*. Universidade de Aveiro.
- Oliveira, S.I.S.P.G., 2008. *Efeito do tratamento da biomassa arbustiva sobre as características das cinzas*. Universidade de Aveiro.
- Pereira Neto, J.T. “Técnica de Compostagem de Resíduos Agrícolas e Aplicação de Compostos Orgânicos”, 1987.
- Reger, D., Goode, S., Mercer, E., 1997. *Química: Princípios e Aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Rowell, R.M., 1983. *The chemistry of solid wood*. American chemical society, Washington
- Rubin, E. M., 2008. *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature.
- Santos, L. M. C., 2001 *Resíduos com interesse agrícola: evolução de parâmetros da sua compostagem*. Instituto Politécnico de Bragança.
- Santos, J. D., 2007. *Caracterização físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis*, Tese de Mestrado em Ecologia Aplicada, Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto.
- Silva, A.D., Gramaxo, F., Santos, M.E., Mesquita, A.F., Baldaia, L., 2001. *Terra Universo da Vida – Biologia*. Porto Editora.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itavaara, M., 1999. *Biodegradation of lignin in a compost environment: a review*. Bioresource Technology.

Anexo A – Procedimentos das análises

1. Determinação do peso seco a 105º C – CEN/TS 14774-3

Material laboratorial:

- Estufa com capacidade de controlar a temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e que permita a renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora (sem levantar o material a amostrar).
- Recipientes, de vidro ou resistente ao calor e não corrosivo, com tampa adequada e com dimensão suficiente para que a amostra não exceda os $0,2 \text{ g/cm}^2$.
- Balanças com sensibilidade de 0,1 cg e de 0,1 mg.
- Exsicador.

Preparação de amostras:

- Usar amostras após o corte ou depois de secagem ao ar em que se determinou a perda de humidade
- Biomassa subdividida em partes verdes e secas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780)
- Devem-se realizar um mínimo de duas determinações por amostra.

Pré-secagem ao ar:

- Escolher um exemplar representativo de cada espécie (preferir um tamanho maior)
- Cortar em partes com dimensão até 60 mm, separando partes verdes e castanhas
- Após uma semana a secar ao ar e à sombra ($T < 40^\circ\text{C}$) pesar as várias fracções (peso $> 10 \text{ g}$ com precisão até 0,001 g)
- Deixar secar mais uma semana e voltar a pesar e verificar a variação de peso

Procedimento para determinar a humidade:

- Colocar os recipientes e as tampas na estufa a uma temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a massa ficar constante e arrefecer no exsicador.

- Pesar os recipientes com as tampas.
- Colocar no mínimo 1 g de amostra no recipiente e pesar até 0,0001g.
- Colocar o recipiente com amostra descoberto e a tampa na estufa a uma temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.
- Retirar de estufa e colocar a tampa. Arrefecer num exsiccador com sílica até à temperatura ambiente.
- Pesar e repetir a secagem durante períodos de 60 minutos até obter uma massa constante (a variação não deve exceder 0,2%). O tempo de secagem é normalmente entre 2-3 horas.

2. Determinação do teor de cinzas a $550 ^\circ\text{C}$ – CEN/TS 14775

Material laboratorial:

- Cadinhos de porcelana com 4 cm de diâmetro de fundo.
- Mufla com capacidade de manter níveis de temperatura pretendidos, com distribuição uniforme e dentro dos tempos de aquecimento desejados. Entrada de ar na zona inferior da porta frontal e extracção de fumos efectuados por efeito de venturi na parte de trás da mufla, utilizando ar comprimido para o efeito.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Exsiccador.

Preparação de amostras:

- Biomassa subdividida em partes verdes e secas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação de teor de humidade através da norma CEN/TS 14774-3.

Procedimento:

- Aquecer os cadinhos na mufla a uma temperatura de $(550 \pm 10) ^\circ\text{C}$ durante pelo menos 60 minutos. Remover os cadinhos da mufla e arrefecer num tijolo 5 a 10 minutos, transferindo de seguida para o exsiccador. Quando os cadinhos tiverem à temperatura ambiente, pesar e registar a massa.

- Homogeneizar as amostras, remexendo com cuidado e colocar cerca de 1g nos cadinhos, por forma a que não ultrapasse $0,1 \text{ g/cm}^2$ de área do fundo, e pesar.
- Colocar os cadinhos na mufla fria.
- Aquecer uniformemente até aos $250 \text{ }^\circ\text{C}$ num período superior a 50 minutos. Manter esta temperatura durante 60 minutos para permitir a volatilização antes da ignição.
- Continuar a aquecer uniformemente até aos $(550 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ durante um período superior a 60 minutos e manter esta temperatura durante pelo menos 120 minutos .
- Remover os cadinhos da mufla e arrefecer num tijolo durante 5 a 10 minutos, transferindo de seguida para o exsicador. Quando os cadinhos tiverem à temperatura ambiente, pesar e registar a massa.
- Se existirem dúvidas de que a incineração foi completa, voltar a aquecer na mufla quente a $(550 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ e manter esta temperatura durante períodos de 30 minutos até obtenção de massa constante (variação inferior a $0,2 \text{ mg}$).

3. Determinação das fibras

Material laboratorial:

- Balões volumétricos.
- Placa de aquecimento para operar à temperatura $150 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Pipetas volumétricas.
- Balança com sensibilidade de $0,1 \text{ cg}$.
- Destilador de Soxlet (Tecator).
- Copos de 100 ml .
- Exsicador.

Reagentes:

- Água destilada e bidestilada
- Mistura Etanol+Tolueno (1:2)
- Etanol puro e Etanol 95%
- H_2SO_4 72%

- H₂SO₄ 9M
- H₂SO₄ conc.
- CTAB
- Solução ácida de detergente (ADF)
- Acetona
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Borohidrato de sódio (Na(BH₄)).

Procedimento:

- *Preparação das soluções*

- Mistura Etanol+Tolueno (1:2)

- Colocar 150 ml de Etanol num balão de 500 ml e adicionar 300 ml de Tolueno.

- Preparação da solução Etanol 95 %

- Para um volume final de 500 mL, colocar 475 mL de etanol a 100% e 25 mL de água bidestilada.

- Preparação da solução H₂SO₄ 72%

- Adicionar, cuidadosamente, 666mL de H₂SO₄ 96% a 408mL de água destilada. Arrefecer o frasco num banho de água.

- Solução ácida de detergente (ADF)

- Colocar 49,04g de H₂SO₄ concentrado num frasco volumétrico de 1000mL e adicionar água destilada (20°C) até perfazer o volume de 1L. Depois adicionar 20g de CTAB e agitar.

- *Limpeza dos cartuchos:*

- Verificar qual a temperatura de ebulição dos solventes usados, e programar a unidade de controle;
 - Colocar o íman no cartucho, e posicionar o cartucho no destilador (Tecator). Colocar 50 ml da mistura Etanol+Tolueno no recipiente de alumínio, e ligar a água de refrigeração. Esperar no mínimo 1h.

- Levar o cartucho à estufa a 90 °C, durante pelo menos 1h, deixando depois arrefecer e registando o seu peso;

- *Determinação da lenhina em amostras de biomassa:*

- Preparação das amostras:

- Secar as amostras ao ar ou a 60 °C;
 - Moer as amostras com crivo de 0,7 mm (0,4 ou 0,6 mm);
 - Pesar \pm 3g por cartucho, e depois de colocar um filtro no cartucho por forma a impedir a perda de amostra, colocá-lo no destilador de soxtec da Tecator durante 4h (2h na posição de “Boiling” e mais 2h na posição de “Rinsing”);
 - No fim das 4 h de extracção, transferir o cartucho com a biomassa para um funil de Bunkner e lavá-lo com etanol para remover o benzeno;
 - Levar o cartucho ao extractor, fazendo agora a extracção com etanol a 95%, durante um período não inferior a 4h;
 - No final deste tempo, transferir novamente o cartucho para um funil de bunkner e remover o excesso de solvente com a sucção a vácuo, e lavar o cartucho com água destilada para remover o etanol;
 - Transferir a amostra quantitativamente do cartucho para um erlenmyer de 1L e adicionar 500 mL de água destilada a ferver, lavando o cartucho com a água;
 - Colocar o frasco num banho de água durante 1h, mantendo a água na temperatura de ebulição;
 - Após a extracção, filtrar com um funil de bunkner ou cadinhos filtrantes, e adicionar 500 mL de água destilada a ferver. No fim deste processo, deixar a biomassa a arrefecer e secar à temperatura ambiente.
 - Pesar as amostras para determinação das lenhinas (toma de 0,800 g) e simultaneamente para determinação das humidades (toma de 0,800 g), não esquecendo também de determinar a % de cinzas.

- Determinação da lenhina insolúvel:

- Adicionar aos copos contendo as amostras frias (T= 10 ou 15 °C), 15,0 mL de ácido sulfúrico a 72%, para amostras de madeira, e 40,0 mL para ...;

- Adicionar o ácido gradualmente, em pequenos incrementos, ao mesmo tempo que se tritura e mistura o material com uma vareta de vidro;
 - Manter o copo num banho 20 ± 1 °C, durante a dispersão do material;
 - Depois da dispersão da amostra, cobrir o copo com um vidro do relógio e manter num banho a uma temperatura de 20 ± 1 °C, durante pelo menos 2h. Agitar frequentemente o material para assegurar uma completa “digestão” das fibras;
 - Adicionar cerca de 300 a 400 mL de água num erlenmyer e transferir o material do copo para o erlenmyer;
 - Lavar e diluir a amostra com água contendo 3% de ácido sulfúrico, para um volume total de 575 mL para a biomassa, e de 1540 mL para...;
 - Ferver a solução durante 4h, mantendo o volume constante, seja através do método de refluxo, seja pela adição frequente de água quente;
 - Deixar o material insolúvel (lenhina) sedimentar, colocando o frasco numa posição inclinada;
- Nota:** Se a lenhina não sedimentar, poderá haver necessidade de um período nocturno, ou um período mais longo, para sedimentar.
- Sem agitar o precipitado, decantar ou sugar a solução sobrenadante através de um cadinho filtrante;
 - Transferir a lenhina quantitativamente para o cadinho filtrante usando água quente e uma vareta;
 - Lavar a lenhina, sem ácido, com água quente;
 - Secar o cadinho com a lenhina numa estufa a 105 ± 3 °C, até atingir peso constante, arrefecendo num exsiccador;
 - Se a correcção para as cinzas na lenhina é a pretendida, transferir a lenhina para um cadinho de porcelana, e proceder à determinação das mesmas (cinzas).

Determinação da lenhina solúvel:

- Colocar o volume decantado e/ou filtrado, num erlenmyer de 1 L perfazendo o litro com água destilada;
- Colocar 20 mL da solução anterior num erlenmyer de 100 mL, e ajustar o pH a um valor superior a 9, por adição de NaOH 9M, juntando também 50 mg de Na(BH₄). Deixar reagir durante 20 min;

- Ajustar novamente o pH a um valor inferior a 2, adicionando H_2SO_4 9M;
- Diluir com água destilada num balão volumétrico, até perfazer um volume de 50 mL;
- Ler a absorvância no espectrofotómetro de cor, com uma célula de percurso óptico de 10 mm, no comprimento de onda de 280 nm. Usar como referência, uma solução de ácido sulfúrico a 1,8 %, sujeito a um tratamento idêntico ao das amostras;

Determinação da celulose:

Usa-se o método do detergente ácido (ADF), segundo Van Soest, que é um método que estima a quantidade de celulose e lenhina nas amostras.

- Prender o suporte em frente da unidade de extracção a quente e transferir os cadinhos, após terem ido à estufa e com o peso W_2 , usando um punho, para dentro da unidade de extracção a quente, fixando-os na posição de aquecimento;

- Adicionar 100mL de ADF frio nas colunas, a partir do topo através dos condensadores;

- Aquecer até ebulição;

- Ajustar o calor e refluxar 60 minutos a partir do momento em que começou a ebulição;

- Filtrar e, se ocorrerem problemas de filtração, renovar os sedimentos filtrando a superfície aplicando pressão reversa;

- Lavar várias vezes com água destilada quente e com acetona;

- Usando o suporte de cadinhos retirar os mesmos da unidade de extracção;

- Secar os cadinhos a 100°C durante 3 horas (ou a 60°C durante a noite);

- Arrefecer os cadinhos num exsiccador e pesar (W_3).

4. Determinação dos elementos solúveis da biomassa

Preparação de amostras:

- Amostras homogéneas, retiradas da biomassa, que podem estar em equilíbrio com a atmosfera do laboratório ou secas na estufa através da aplicação da norma CEN/TS 14774-3.

- Amostras com tamanho até 1 mm, preparadas através da aplicação da norma CEN/TS 14780.

Procedimento:

- Realizar um teste em branco, usando o mesmos procedimento e métodos que os descritos acima, mas omitindo a parcela do teste. Isto avalia os teores dos elementos nos reagentes e toda a contaminação dos equipamentos e na atmosfera do laboratório. O valor do branco obtido deve ser subtraído do valor na amostra. Esta contribuição não deverá ser quantitativamente significativa, se for mais que 30 % do resultado o valor em branco deve ser relatado e o uso dos reagentes de alta qualidade ser considerado.

5. - Pesar no recipiente limpo e vazio, 1,0 g da amostra a analisar o mais próximo de 1 mg.
6. - Acrescentar 50 ml de água, agitar o conteúdo e fechar a tampa.
7. - Colocar o recipiente no autoclave a uma temperatura de 120 °C durante 60 minutos
8. - Tirar o recipiente fechado do autoclave e deixá-lo arrefecer á temperatura ambiente.
9. Atenção – Não abrir o recipiente antes de este arrefecer.
10. - Transferir o contudo do recipiente para um balão volumétrico de 100 ml. Lavar o interior do recipiente com pequenas porções de água; adicionar as lavagens ao balão volumétrico e enche-lo até os 100ml com água.
11. - Filtrar uma porção da solução através filtro com poros de 0,45 µm, Rejeitar a primeira porção filtrada. Recolher no frasco de polycarbonato o resto do volume. Em alternativa a filtração pode ser feita usando uma seringa equipada com um filtro de 0,45 µm na ponta.

Método para determinar Ca e Mg:

Reagentes:

-Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.

- ISA, 5M NaNO₃, para preparar esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO₃. Misturar depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

-
- Padrão 1000ppm Cl^- , encher com água bidestilada metade de balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

Procedimento (Amostras de alta concentração (>10 mg/L))

- Preparar 100 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações:

Padrão (ppm)	Volume adicionado de 1000 ppm (mL)
1000	100
100	10
10	1

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 mL, adicionando 2 mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhar o eléctrodo na solução. Registar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eléctrodo, lavá-lo com água destilada e secar.
- Repetir para uma ordem crescente de concentrações e proceder da mesma forma para as amostras.

Método para determinar o Na e o K:

Reagentes:

- Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.
- ISA, 5M NaNO_3 , para preparar esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO_3 . Misturar depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.
- Padrão 1000ppm Cl^- , encher com água bidestilada metade de balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

Procedimento (Amostras de alta concentração (>10 mg/L))

- Preparar 100 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações:
-

Padrão (ppm)	Volume adicionado de 1000 ppm (mL)
1000	100
100	10
10	1

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 mL, adicionando 2 mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhar o eléctrodo na solução. Registrar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eléctrodo, lavá-lo com água destilada e secar.

- Repetir para uma ordem crescente de concentrações e proceder da mesma forma para as amostras.

Método para a determinação do Cl^- :

Reagentes:

-Água destilada para lavagem de material e água bidestilada para preparação das soluções.

- ISA, 5M NaNO_3 , para preparar esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO_3 . Misturar depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

- Padrão 1000ppm Cl^- , encher com água bidestilada metade de balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água até à marca.

Procedimento (Amostras de alta concentração (>10 mg/L))

- Preparar 100 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações:

Padrão (ppm)	Volume adicionado de 1000 ppm (mL)
1000	100
100	10
10	1

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 mL, adicionando 2 mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhar o eléctrodo na solução.

Registar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eléctrodo, lavá-lo com água destilada e secar.

- Repetir para uma ordem crescente de concentrações e proceder da mesma forma para as amostras.

Anexo B – Resultados

1. Precipitação

Tabela 44 – Resultados da precipitação diária e acumulada em Vilamar.

Tempo [dias]	Precipitação diária [mm]	Precipitação acumulada [mm]
0	0	0
8	13,274	13,274
15	0,000	13,274
22	26,549	39,823
29	67,257	107,079
36	51,327	158,407
43	2,212	160,619
50	17,699	178,319
57	42,478	220,797
64	4,425	225,221
71	30,088	255,309
78	76,106	331,4159
83	60,177	391,593
85	53,982	445,575
92	61,947	507,522
99	10,619	518,142
106	0,000	518,142
120	37,168	555,309
127	0,000	555,309
134	0,000	555,309
141	0,000	555,309
155	13,274	568,584
159	22,124	590,708

Tabela 45 – Resultados da precipitação diária e acumulada na estação de Vagos.

Tempo [dias]	Precipitação diária [mm]	Precipitação acumulada [mm]			
0	8,7	8,7	26	0	38,9
1	0,4	9,1	27	0,2	39,1
2	0	9,1	28	2,1	41,2
3	0	9,1	29	0,4	41,6
4	0	9,1	30	3,4	45
5	8,1	17,2	31	0,2	45,2
6	0,2	17,4	32	0	45,2
7	0,4	17,8	33	0,1	45,3
8	0	17,8	34	0	45,3
9	1	18,8	35	16	61,3
10	0,6	19,4	36	0,2	61,5
11	0,3	19,7	37	0,2	61,7
12	0,1	19,8	38	0,1	61,8
13	0,1	19,9	39	0,1	61,9
14	1,5	21,4	40	0,1	62
15	0	21,4	41	0,3	62,3
16	0,1	21,5	42	0,1	62,4
17	0,1	21,6	43	0	62,4
18	0	21,6	44	0,1	62,5
19	0,1	21,7	45	0,1	62,6
20	4,2	25,9	46	0	62,6
21	0	25,9	47	0	62,6
22	7,9	33,8	48	2	64,6
23	4,8	38,6	49	0	64,6
24	0,2	38,8	50	0	64,6
25	0,1	38,9	51	0	64,6
			52	19,1	83,7
			53	12,5	96,2

54	19,1	115,3	83	11,6	249,7
55	5,1	120,4	84	8	257,7
56	2,7	123,1	85	4,5	262,2
57	14,4	137,5	86	4,2	266,4
58	6,4	143,9	87	14,9	281,3
59	3,5	147,4	88	3,6	284,9
60	12,6	160	89	0,1	285
61	1	161	90	0	285
62	0	161	91	0	285
63	0	161	92	0,1	285,1
64	0	161	93	0	285,1
65	12,9	173,9	94	1,8	286,9
66	15,3	189,2	95	0,1	287
67	22,2	211,4	96	0,2	287,2
68	5,6	217	97	14,1	301,3
69	0,1	217,1	98	0,4	301,7
70	0,3	217,4	99	5,4	307,1
71	0,3	217,7	100	6,3	313,4
72	0	217,7	101	0,2	313,6
73	0,1	217,8	102	0,9	314,5
74	0,3	218,1	103	14	328,5
75	0,2	218,3	104	12,1	340,6
76	0,2	218,5	105	2,7	343,3
77	0,2	218,7	106	24,2	367,5
78	0,2	218,9	107	6,8	374,3
79	0,4	219,3	108	5,3	379,6
80	0,1	219,4	109	10,2	389,8
81	18,6	238	110	11	400,8
82	0,1	238,1	111	0,8	401,6

112	17,6	419,2	136	0	582,5
113	16,2	435,4	137	0,1	582,6
114	1,4	436,8	138	0,2	582,8
115	39,6	476,4	139	0,1	582,9
116	21,6	498	140	0,3	583,2
117	8,2	506,2	141	0,1	583,3
118	0	506,2	142	0,6	583,9
119	22,5	528,7	143	0,1	584
120	18,1	546,8	144	0,3	584,3
121	11,6	558,4	145	2,2	586,5
122	5,3	563,7	146	0,4	586,9
123	0,2	563,9	147	3,2	590,1
124	4,3	568,2	148	11,1	601,2
125	11,6	579,8	149	3,5	604,7
126	0	579,8	150	1,8	606,5
127	0,3	580,1	151	0	606,5
128	0,3	580,4	152	0,2	606,7
129	0,1	580,5	153	0	606,7
130	0,2	580,7	154	0	606,7
131	0,2	580,9	155	0	606,7
132	0,2	581,1	156	0,1	606,8
133	0,8	581,9	157	0	606,8
134	0,3	582,2	158	0	606,8
135	0,3	582,5	159	0	606,8